ANNALEN
DER
PHYSIK

GEGRÜNDET 1799 DURCH F. A. C. GREN
UND FORTGEFÜHRT DURCH L. W. GILBERT,
J. G. POGGENDORFF, G. u. E. WIEDEMANN,
P. DRUDE

VIERTE FOLGE

BAND 79
DER GANZEN REIHE 384. BAND

KURATORIUM:
M. PLANCK, E. WARBURG

UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
HERAUSGEGEBEN VON

W. WIEN UND M. PLANCK

MIT ZEHN TAFELN

1926

LEIPZIG · VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH

C. AM
E.O.

Anon 7d
P&S
6.25

WITHDRAWN
from the
OBERLIN COLLEGE
LIBRARY

Inhalt.

Vierte Folge. Band 79.

Erstes Heft.

		Seite
1.	E. Rupp. Interferenzuntersuchungen an Kanalstrahlen . . .	1
2.	Sven Holgersson. Röntgenographische Strukturuntersuchungen von einigen Metallegierungen. (Die Reihen AuAg und NiCu.) Hierzu Tafel I	35
3.	J. Palacios. Theorie der Lichtemission nach dem Modell von Rutherford-Bohr	55
4.	G. Tammann. Über die Verteilung zweier Atomarten in Mischkristallreihen	81
5.	W. Geiss. Totalstrahlung und spezifischer Widerstand des Wolframs bei Glühtemperaturen	85
6.	Carl Ramsauer. Herrn T. Schlomkas Bemerkungen zu meiner Arbeit: „Über den unmittelbaren Nachweis der elektrischen Erdladung“	89
7.	P. H. van Cittert. Zur Messung der Feinstruktur der Wasserstofflinien mit der Lummer-Gehrcke-Platte. Antwort zu den Bemerkungen des Herrn Gehrcke	94
8.	H. Kopfermann u. R. Ladenburg. Druckfehlerberichtigung zur Arbeit „Elektrooptische Untersuchungen am Natriumdampf“	96

Ausgegeben im Februar 1926.

Zweites Heft.

1.	Helmuth Kulenkampff. Vergleichende Untersuchungen über die Energie und die luft-ionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge	97
2.	Otto Blüh. Untersuchung von Kolloidpartikeln in Wechselfeldern verschiedener Frequenzen	143
3.	Helene Rieth, geb. Marx. Über die künstliche Doppelbrechung in zylindrischen Glaskörpern bei Einwirkung äußerer Drucke	145

Redaktionsschluß am 18. Februar 1926.

Drittes Heft.

Seite

1. Ernst Schneider. Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff 177
2. Richard Gans. Lichtzerstreuung infolge der molekularen Rauhigkeit der Trennungsfläche zweier durchsichtiger Medien 204
3. N. A. Smirnow. Zur Theorie der Buchererschen Versuche 227
4. M. Travniček. Beiträge zur Kenntnis der Samariumphosphore 237
5. Ivar Waller. Zur Theorie der Röntgenreflexion 261

Redaktionsschluß am 8. März 1926.

Viertes Heft.

1. Helmut Hönl. Zum Intensitätsproblem der Spektrallinien . 273
2. Hugo Decker. Die magnetische Suszeptibilität von wäßrigen Lösungen der Salze seltener Erden. (Hierzu Tafel II.) . . . 324
3. E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. (Erste Mitteilung.) 361

Redaktionsschluß am 13. März 1926.

Fünftes Heft.

1. L. Vegard. Das Leuchten verfestigter Gase und seine Beziehungen zu kosmischen Vorgängen. (Hierzu Tafel III bis V.) 377
2. Ferdinand Schmidt und Hans Steyer. Neue Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Spannung reiner Wasseroberflächen 442
3. Hans Kerschbaum. Über Messungen der Leuchtdauer der Atome an Alkalimetallen, Sauerstoff und Stickstoff. (Hierzu Tafel VI u. VII.) 465

Redaktionsschluß am 24. März 1926.

Sechstes Heft.

1. E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem. (Zweite Mitteilung.) 489
2. Paul Kunze. Auswertung von Aufnahmen mit der Lummerplatte 528
3. Enrique Loedel Palumbo. Optische und elektrische Konstanten des Rohrzuckers. (Mitgeteilt von R. Gans.) 533
4. Elis Hjalmar. Die Dispersion der Röntgenstrahlen bei Gips 550
5. Walter Schottky. Das Gesetz des Tiefempfangs in der klassischen Strahlungstheorie. 557
6. R. A. Millikan. Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs 572
7. Teodor Schlomka. Erwiderung an Hrn. C. Ramsauer 583

Redaktionsschluß am 6. April 1926.

Siebentes Heft.

Seite

1. H. O. Kneser. Die bei der Anregung einiger Verbindungen des Stickstoffes auftretenden Spektren. (Hierzu Tafel VIII und IX) 585
2. H. O. Kneser. Über die Anregung der Stickstoffbanden durch Elektronenstoß und über ihre Kantenintensitäten. (Hierzu Tafel X) 597
3. Paul Kunze. Funkenlinie 4686 von He^+ 610
4. Max Trautz und Albert Narath. Die innere Reibung von Gasgemischen 637

Redaktionsschluß am 23. April 1926.

Achtes Heft.

1. Erich Nies. Über den Einfluß tiefer Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kalkspat 673
2. Ernst Brüche. Über das Flächen- und Fadenmanometer . 695
3. Erwin Schrödinger. Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen 734
4. Walter König. Erwiderung auf die Bemerkung des Hrn. Paul Heymans zur Arbeit des Hrn. A. Ramspeck 757

Redaktionsschluß am 4. Mai 1926.

Nachweis zu den Figurentafeln

Tafel I.	S. Holgersson
„ II.	H. Decker
„ III bis V.	L. Vegard
„ VI u. VII.	H. Kerschbaum
„ VIII bis X.	H. O. Kneser

1926. № 1.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Interferenzuntersuchungen an Kanalstrahlen;* von *E. Rupp.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.) [1])

Die elektromagnetische Theorie lehrt die Berechnung einer Dämpfungskonstanten des als linearen Oszillator im Atom schwingenden Elektrons vom Betrage

$$2\alpha = \frac{8\pi^3 e^2}{3mc\lambda^2} = 5{,}35 \cdot 10^7 \text{ sec}^{-1} \text{ für } H_\alpha .$$

Danach fällt die Amplitude eines Wellenzuges von ihrem Anfangswert A_0 nach dem Gesetz $A = A_0 \cdot e^{-\alpha t}$ zeitlich ab. Der e-te Betrag der Anfangsamplitude wird nach einer bestimmten Zeit, der *Abklingzeit* $t = \frac{1}{\alpha}$ erreicht.

Für das Vorhandensein einer solchen Abklingzeit sprechen auch die Erscheinungen der Interferenz bei hohen Gangunterschieden. Nimmt man an, daß Interferenz nur möglich ist zwischen Wellenzügen, die von ein und demselben Atom ausgesandt werden und daß diese Wellenzüge das Atom mit Lichtgeschwindigkeit verlassen, so gehört zu einer spektroskopisch gemessenen Kohärenzlänge L eine Zeit $t' = \frac{L}{c}$, während der der Wellenzug L vom emittierenden Atom ausgesandt wurde. Im allgemeinen wird $t' < t$ sein, da die Interferenzfähigkeit einer Spektrallinie aus verschiedenen Gründen (Linienstruktur, Apparatunvollkommenheiten) vor Erreichen der Amplitude A_0/e erlischt. Die aus Interferenzbeobachtungen ermittelte Zeit t' kann daher als Mindestabklingzeit angesprochen werden. Die größten mit Sicherheit festgestellten Interferenzweglängen wurden von den Herren Gehrcke und Lummer [2]) an der grünen Quecksilberlinie 546 mμ beobachtet, nämlich 1200000 Wellenlängen entsprechend einem Wegunterschied

1) Heidelberger Habilitationsschrift.

2) E. Gehrcke u. O. Lummer, Verh. d. D. Phys. Ges. 4. S. 337. 1902.

der interferierenden Strahlen von 65 cm. Hierzu würde eine Mindestabklingzeit $t' = 2{,}2 \cdot 10^{-9}$ sec gehören. Aus obigem Wert der Dämpfungskonstanten 2α findet man eine etwa zehnmal größere Zeit, also ein möglicher Gangunterschied von über 6 m.

Auch die Vorstellung der Lichtquanten führt zur Annahme einer Abklingzeit. Das Lichtquant, aufgefaßt als kohärenter Wellenzug[1]), dessen einzelne Teile nur unter sich interferenzfähig sind, muß infolge seiner endlichen Energie eine endliche Länge besitzen, und da als Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtquants wieder Lichtgeschwindigkeit anzunehmen ist, so bedarf das Atom einer gewissen Zeit zur Emission seines Lichtquants, eben einer Abklingzeit $t'' = \frac{L'}{c}$ (L' Länge des Lichtquants). Auf Grundlage dieser Anschauungen können Interferenzuntersuchungen also auch zur Feststellung einer Mindestabklingzeit und damit einer Mindestlichtquantlänge herangezogen werden.

Von der Atomkonstanten der Abklingzeit führt vorläufig keine Brücke zum Bohrschen Atommodell, was darin seinen Grund hat, daß das Atommodell über den Mechanismus des Emissionsvorganges keine Aussagen erlaubt. Vielmehr folgt anschauungsgemäß aus diesem Modell eine andere Konstante der Lichtemission, die *Verweilzeit*. Wird ein Elektron von einer Bahn a_1 auf eine energiereichere Bahn a_2 gehoben, so wird es eine bestimmte Zeit auf dieser äußeren Bahn „verweilen", um dann wieder nach a_1 zurückzufallen. Diese statistisch festgelegte Zeit ist die Verweilzeit des Atoms im erregten Zustand.

Umfassende Untersuchungen dieser für die Lichtemission wichtigen Fragen verdanken wir Hrn. W. Wien.[2]) Nach der von ihm eingeführten Methode zur Beobachtung der Lichtemission ungestört leuchtender Atome im Kanalstrahl kann aus der Intensitätsabnahme des abklingenden Kanalstrahllichtes eine Dämpfungskonstante 2α ermittelt werden, die mit der aus der elektromagnetischen Theorie für H_α errechneten Abklingungskonstanten zahlenmäßig übereinstimmt. Diese Kon-

1) P. Lenard, Über Äther u. Uräther, S. 26. 2. Aufl. Leipzig 1922.
2) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919; 66. S. 229. 1921.

stante erwies sich als unabhängig von der Wellenlänge des emittierten Lichtes, ja sie ist dieselbe für alle untersuchten Linien des Wasserstoffs, Sauerstoffs, Stickstoffs und Heliums und für die Nebenserien des Quecksilbers. Nur die Hauptserienlinie 253 mμ hat eine kleinere Abklingungskonstante.

Ob der Wert dieser Abklingungskonstanten einer Verweilzeit oder einer Abklingzeit zuzuordnen ist, kann, wie die theoretischen Untersuchungen von W. Wien[1]) und G. Mie[2]) zeigten, nicht entschieden werden.

In einer letzten Untersuchung hat Hr. W. Wien[3]), ausgehend von der von ihm entwickelten Theorie der freien Weglängen im Kanalstrahl, Messungen durchgeführt, aus denen er schließt, daß entweder die Verweilzeit (bzw. Abklingzeit) gegenüber der Abklingzeit (bzw. Verweilzeit) vernachlässigbar klein ist und man daher zur Beschreibung der Lichtemission nur die Annahme einer Zeit zu machen hat.

Es schien wichtig, die Wiensche Methode des abklingenden Kanalstrahls mit Interferenzuntersuchungen zu verbinden. Diese Aufgabe stellt sich die vorliegende Arbeit, wobei aber auch noch das Leuchten im stationären Zustand des Kanalstrahls, das Umladeleuchten und dessen Übergang zum Abklingleuchten, zur Interferenzuntersuchung herangezogen wird. Die Arbeit gliedert sich daher in folgende Abschnitte:

1. Interferenzfähigkeit des Lichtes aus verschiedenen Teilen des Kanalstrahls.
2. Interferenzfähigkeit im Umladeleuchten in Abhängigkeit von Gasdruck und Geschwindigkeit der Kanalstrahlen.
3. Über die Wellenfläche des von Kanalstrahlen emittierten Lichtes.
4. Polarisationszustand des von Kanalstrahlen emittierten Lichtes.

Interferenzbeobachtungen an Kanalstrahlen liegen bisher nur in einem Fall vor. Hr. H. F. Hall[4]) versuchte mit Hilfe eines Michelsonschen Interferometers bei subjektiver Beobachtung die von Stark gefundene Dopplerverschiebung der

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923.
2) G. Mie, Ann. d. Phys. 66. S. 237. 1921.
3) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.
4) H. F. Hall, Astrophys. Journ. 25. S. 1. 1907.

Spektrallinien nachzumessen, kam jedoch zu keinem brauchbaren Ergebnis. Wichtig für unsere Beobachtungen erscheint die Mitteilung, daß er für die grüne Quecksilberlinie im Kanalstrahl Interferenzen bis 400000 Wellenlängen = 22 cm Gangunterschied finden konnte.

I. Versuchsanordnung.

a) Elektrischer Teil.

Die Vakuumröhre zur Erzeugung der Kanalstrahlen ist ähnlich der von mir früher verwendeten[1]) Anodenstrahlröhre. Eine schematische Darstellung davon gibt Fig. 1. *A* ist die seitlich eingeführte Anode. Die Kathode trägt vorn einen weiten Kanal, der nach dem Beobachtungsraum zu durch einen engen Spalt von der Länge 4 mm und der Tiefe 1 mm abgeschlossen ist. Die Spaltbreite *s* ist veränderlich (0,8—5 mm). Die Kathode ist zur Wasserkühlung mit einem Mantel aus Messingblech umgeben. Der Beobachtungsraum hat über ein Kühlrohr *M* Verbindung mit einem Manometer nach Gaede. Zur Evakuation dieses Raumes wirkt unmittelbar am Kanalende bei *p* eine Gaedesche Diffusionspumpe aus Stahl. Die Verbindungsrohre zur Pumpe sind 3—4 cm weit, so daß die Pumpe ihre ganze Saugwirkung voll entfalten kann.

Zur Messung verwendet wurden Wasserstoff und Quecksilberkanalstrahlen. Sollen Wasserstoffkanalstrahlen erzeugt werden, so erfolgt die Gaszufuhr durch eine Kapillare unter der Anode. Quecksilberkanalstrahlen wurden dadurch hergestellt, daß die Anode die Form eines Näpfchens erhielt, das mit einem Quecksilbertropfen gefüllt war. Die auf die Anode auftreffenden Kathodenstrahlen erhitzen nach kurzer Betriebszeit dieses Näpfchen stark genug, um Quecksilber dauernd verdampfen zu lassen. Als „Füllgas" fand Wasserstoff Anwendung. Der Erzeugungsraum und der Beobachtungsraum, ebenso der Pumpansatz zur Gaedepumpe hatten Kühlrohre, die mit flüssiger Luft gekühlt wurden.

Die Röhrenspannung lieferte:

1. Eine große Wommelsdorfsche Influenzmaschine. Zur Vermeidung von Erschütterungen, die die Interferenzbeobachtungen unmöglich gemacht hätten, wurde diese Maschine

1) E. Rupp, Ann. d. Phys. 73. S. 4. 1924.

etwa 15 m vom Arbeitsplatz entfernt aufgestellt. Der von ihr erzeugte Röhrenstrom betrug 1,5—2,5 Milliwb. Die Spannung wurde aus der Schlagweite einer unmittelbar an die Röhre angeschlossenen Funkenstrecke ermittelt. Die Kathode der

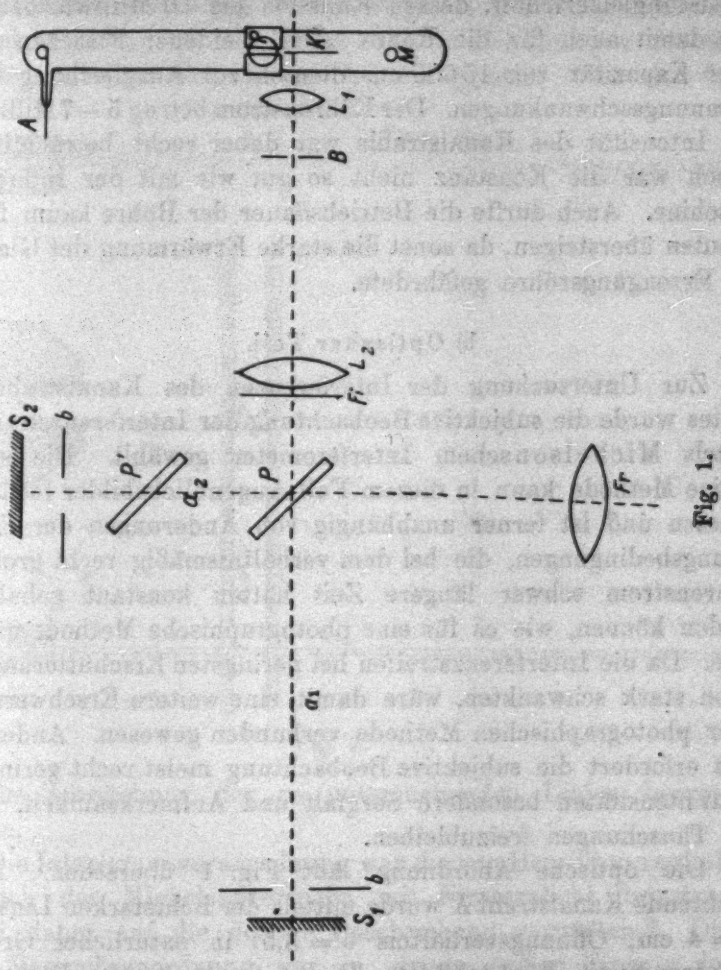


Fig. 1.

Röhre war stets geerdet. Der mit dieser Röhre erzeugte Kanalstrahl zeichnete sich durch große Konstanz und verhältnismäßig starke Lichtintensität aus.

2. Ein Transformator mit Wechselstromspeisung und Gleichrichtung. Die Wechselstrommaschine des Instituts gestattet bis 160 Perioden/Sek. bei veränderlicher Spannung ein-

zustellen. Diese für die Gleichrichtung günstigste Frequenz wurde meist verwendet, während die Spannung je nach der benötigten Sekundärspannung gewählt wurde. Ein als Transformator geschalteter Induktor lieferte die hohe Spannung für den Glühgleichrichter, dessen Emission bis 10 Milliwb. betrug und damit auch für die Röhre. Drei Leidener Flaschen mit einer Kapazität von 15000 cm dienten zur Ausgleichung der Spannungsschwankungen. Der Röhrenstrom betrug 5—7 Milliwb. Die Intensität des Kanalstrahls war dabei recht beträchtlich, jedoch war die Konstanz nicht so gut wie mit der Influenzmaschine. Auch durfte die Betriebsdauer der Röhre kaum fünf Minuten übersteigen, da sonst die starke Erwärmung des Glases die Erzeugungsröhre gefährdete.

b) Optischer Teil.

Zur Untersuchung der Interferenzen des Kanalstrahlenlichtes wurde die subjektive Beobachtung der Interferenzstreifen mittels Michelsonschem Interferometer gewählt. Die subjektive Methode kann in diesem Fall Augenblicksbilder leichter erfassen und ist ferner unabhängig von Änderungen der Entladungsbedingungen, die bei dem verhältnismäßig recht großen Röhrenstrom schwer längere Zeit hätten konstant gehalten werden können, wie es für eine photographische Methode nötig wäre. Da die Interferenzstreifen bei geringsten Erschütterungen schon stark schwankten, wäre damit eine weitere Erschwerung einer photographischen Methode verbunden gewesen. Andererseits erfordert die subjektive Beobachtung meist recht geringer Lichtintensitäten besondere Sorgfalt und Aufmerksamkeit, um von Täuschungen freizubleiben.

Die optische Anordnung läßt Fig. 1 übersehen. Der leuchtende Kanalstrahl K wurde mittels der lichtstarken Linse L ($f = 4$ cm, Öffnungsverhältnis $o = 3{,}5$) in natürlicher Größe auf dem Spalt B abgebildet. Dieser Spalt war in Richtung der Kanalstrahlachse verschiebbar. Ferner war die Spaltweite, die senkrecht zum abgebildeten Kanalstrahl stand, veränderbar (vgl. Fig. 2). Eine zweite Linse L ($f = 40$ cm, $o = 3$) war in Brennweite vom Spalt aufgestellt. Sie ließ also das durch den Spalt tretende Licht parallel auf die Platte P des Interferometers fallen. Vor diese Linse wurde ein Gelatinefilter ge-

schoben (Fig. 1 *Fi*), um aus dem Spektrum des Kanalstrahls die zu untersuchende Linie auszuwählen.

Zur Untersuchung kamen: die Linie H_β des Wasserstoffs; in diesem Falle wurde ein Grünfilter benutzt; und die grüne Quecksilberlinie 546 mμ, wo ein Gelbfilter sich tauglich erwies. Es zeigte sich, daß die Filter hierbei die gleichen Dienste leisteten wie ein lichtstarker Spektralapparat, ohne eine er-

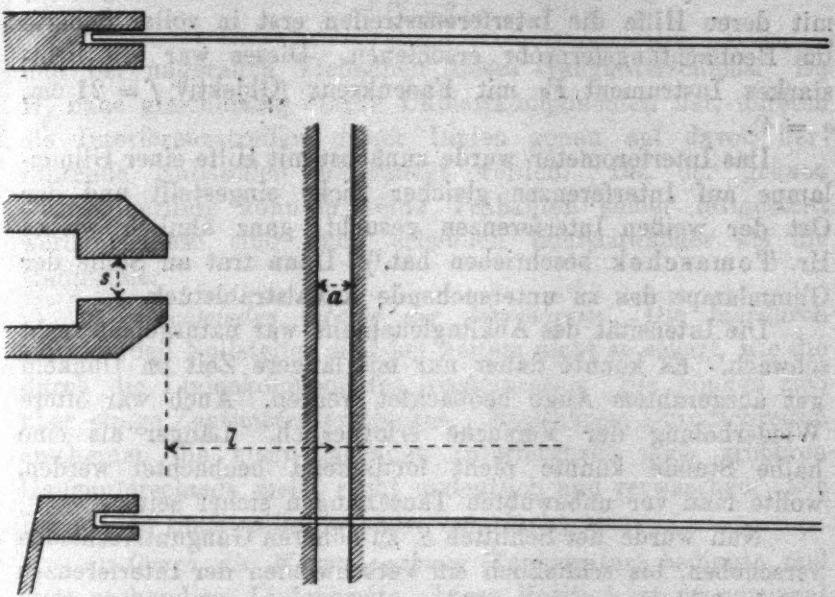


Fig. 2.

hebliche Schwächung der zu untersuchenden Linien hervorzurufen.

Die Interferometeranordnung war die von Hrn. Tomaschek anläßlich des Michelsonversuchs mit Fixsternlicht benutzte. Es sei daher auf die dortige Beschreibung verwiesen.[1]) Die ganze Versuchsanordnung war in einem großen Zimmer im Keller des Radiologischen Instituts aufgestellt auf einer in das Mauerwerk eingelassenen großen Sandsteinplatte.

Der Spiegel S_2 stand in festem Abstand $a_2 = 30$ cm von der Verteilerplatte P, während der andere Spiegel S_1 auf einem mittels Schraubspindel verschiebbaren Schlitten befestigt war.

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 73. S. 105. 1924.

Der Abstand $P - S_1$ sei a_1. Der Gangunterschied des interferierenden Lichtes ist also $2\,(a_1 - a_2)$.

Die Schraubspindel ist auf einer Länge von 18 cm recht gleichmäßig, ihre Ganghöhe beträgt 1 mm. Für Gangunterschiede des Lichtes größer als 18 cm mußte der ganze Schlitten mit Unterlage in der Richtung a_1 verschoben und danach eine Neueinstellung des Interferometers vorgenommen werden. Vor den Spiegeln waren verschiebbare Blenden $b\,b$ aufgestellt, mit deren Hilfe die Interferenzstreifen erst in voller Schärfe im Beobachtungsfernrohr erschienen. Dieses war ein lichtstarkes Instrument *Fe* mit Fadenkreuz (Objektiv $f = 21$ cm, $o = 4$).

Das Interferometer wurde zunächst mit Hilfe einer Glimmlampe auf Interferenzen gleicher Dicke eingestellt und der Ort der weißen Interferenzen gesucht, ganz ähnlich wie es Hr. Tomaschek beschrieben hat.[1]) Dann trat an Stelle der Glimmlampe das zu untersuchende Kanalstrahlstück.

Die Intensität des Abklingleuchtens war naturgemäß recht schwach. Es konnte daher nur mit längere Zeit im Dunkeln gut ausgeruhtem Auge beobachtet werden. Auch war öftere Wiederholung der Versuche erforderlich. Länger als eine halbe Stunde konnte nicht fortlaufend beobachtet werden, wollte man vor unbewußten Täuschungen sicher sein.

Nun wurde der Schlitten S_1 zu höheren Gangunterschieden verschoben, bis schließlich ein Verschwinden der Interferenzen stattfand.

Ehe an die eigentlichen Messungen herangegangen werden konnte, mußten orientierende Untersuchungen über die verschiedenen Arten des Verschwindens der Interferenzstreifen durchgeführt werden.

II. Über das Verschwinden der Interferenzstreifen.

Ein Verschwinden der Interferenzstreifen tritt ein:

1. aus *Gründen der Spektralstruktur* der Linien;
2. aus *apparativen Gründen.*

Die Stellen, bei denen die Interferenzstreifen verschwinden, seien *Nullstellen* genannt.

---

1) a. a. O. S. 109.

Zu 1 gehören:

a) *Verschwinden von Spektrallinien infolge von Linienkomponenten.* Die Stellen dieses Verschwindens folgen einander periodisch und zwar verschwinden die Streifen für eine Dublettlinie, wie H_β, bei einem Dublettabstand $\delta\lambda$ und der Wellenlänge λ der stärkeren Komponenten jeweils bei einem Gangunterschied

$$l = \frac{\lambda^2}{2\,\delta\lambda}$$

und bei ungeraden Vielfachen dieses Gangunterschieds. Da H_β nahe gleichmäßig starke Dublettkomponenten hat, mußten die Interferenzstreifen dieser Linien genau auf davon herrührende Nullstellen untersucht werden. Bei der grünen Quecksilberlinie konnten keine Trabanten sicher festgestellt werden; diese sind auch erheblich lichtschwächer als die Hauptlinie.

b) *Verschwinden infolge der Linienbreite.* Die hierdurch auftretenden Nullstellen sind bei weitem nicht so scharf, wie die durch die Linienkomponenten verursachten. Sie können sich über einige Zentimeter erstrecken. Nach ihrem Durchschreiten erscheinen die noch folgenden Interferenzen noch größeren Gangunterschieds meist recht undeutlich und verwaschen. Die Breite der Spektrallinien kann verursacht sein:

α) *Durch die Wärmebewegung* (Temperatur) bedingte und stets vorhandene Linienbreite. Diese Breite b ist proportional

$$b \sim \sqrt{\frac{\theta}{m}}\,\lambda \cdot {}^{1})$$

θ absolute Temperatur, m Masse des Atoms. Sie ist also für H_β erheblich größer als für Hg 546 mμ.

β) *Durch elektrische Felder.*[2]) Diese Art der Verbreiterung kommt für die Untersuchungen im kräftefreien Beobachtungsraum wie hier nicht in Betracht, es sei denn, daß die elektrischen Eigenfelder der Atome bereits sich gegenseitig beeinflussen.

---

1) A. A. Michelson, Astrophys. Journ. 2. S. 251. 1895.
2) E. Gehrcke, Verh. d. D. Phys. Ges. 6. S. 344. 1904.

γ) *Durch den* bei der Bewegung leuchtender Atome auftretenden *Dopplereffekt.* Ist v die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen, so beträgt die Linienverschiebung

$$\Delta\lambda = \frac{v\lambda}{c}.$$

Dieser Fall ist für unsere Zwecke sehr wichtig, da die Kanalstrahlen auch bei Beobachtung streng senkrecht zu ihrer Fortpflanzungsrichtung doch stets unter einem endlichen Gesichtswinkel erscheinen und diesem Winkel φ auch eine Geschwindigkeitskomponente des Strahls

$$v_1 = v \cdot \cos\varphi$$

entspricht. Blendet man mit Hilfe des Spaltes B ein 3 mm langes Stück des Kanalstrahls aus, so erscheint dieses Stück von der Linse L aus unter einem Winkel $\varphi = 20'$.

Ferner tritt infolge der *Diffusion der Kanalstrahlen* nach Verlassen des Spaltes s stets Dopplerverschiebung auf, die unter Umständen beträchtliche Dopplerkomponenten hervorrufen kann. Da die Zahl der seitlich diffundierenden leuchtenden Atome im Abklingleuchten aber stets gering bleibt, treten Nullstellen infolge solcher Dopplerkomponenten bei Beobachtungen während des Abklingleuchtens nicht auf. Andererseits liefert das Verschwinden der Interferenzen bei Anvisierung des Kanalstrahls unter einem bestimmten Winkel einen Weg zur Bestimmung der Kanalstrahlgeschwindigkeit v. Diese Methode fand in der vorliegenden Untersuchung auch Anwendung, wobei die Röhre um möglichst genau 45° zur Richtung a_1 geneigt wurde (vgl. S. 14).

c) *Verschwinden der Interferenzen infolge der Geschwindigkeitsverteilung* im Strahl. Da die im Kanalstrahl fliegenden Atome stets eine Geschwindigkeitsverteilung aufweisen, so treten infolge davon Dopplerkomponenten auf, die eine Verbreiterung der bei einheitlicher Geschwindigkeit vorhandenen Nullstellen hervorrufen können.

d) *Verschwinden der Interferenzen infolge Zusammenstöße der leuchtenden Atome.* Stößt ein lichtemittierendes Atom mit einem anderen Atom zusammen, so kann der Fall eintreten, daß infolge dieses Zusammenstoßes die *Lichtemission in ihrer Phase gestört* wird. Das Atom emittiert nach dem Zusammen-

stoß seinen Wellenzug in anderer Phase weiter, aber dieser Wellenzug ist jetzt nicht mehr interferenzfähig mit dem zuerst ausgesandten Wellenzug. Die mittlere freie Weglänge des Atoms bis zur Störung der Lichtemission wird im Abschnitt 2 einer besonderen Untersuchung unterzogen. Sie tritt nur im Umladeleuchten auf, beherrscht aber dort zusammen mit der Strahldiffusion alle Vorgänge der Interferenzfähigkeit.

2. **Verschwinden der Interferenzen aus apparativen Gründen.**

a) *Verschwinden infolge Plattenfehler.* Ist die Platte P nicht genau genug parallel und haben die Spiegel Unebenheiten, so erscheinen im Gesichtsfeld Nullstellen, die für die praktische Beobachtung daran erkannt werden können, daß sie nicht das ganze Gesichtsfeld bedecken. Durch geringe Verschiebung der Spiegel gegeneinander und dadurch hervorgerufene Änderung der Neigung der Interferenzstreifen, können sie verschwinden, um an anderer Stelle im Gesichtsfeld wieder zu erscheinen. Auf diese Weise kann man derartige Nullstellen von spektralen Nullstellen unterscheiden. Eine Ausmessung der Platten mit Na-Licht zeigte, daß nach 1200—1500 Wellenlängen einzelne solcher durch Plattenfehler bedingter Nullstellen auftraten.

b) *Verschwinden infolge Phasenungleichheiten der interferierenden Strahlen bei Einstellung auf Interferenzen gleicher Dicke.* Dieser Fehler würde sich bei Einstellung auf Interferenzen gleicher Neigung vermeiden lassen. Da aber der Spiegel S_1 verschiebbar angeordnet sein mußte, hätte die Schraubspindel des Spiegels, um streng parallele Verschiebung zu gewährleisten, eine Gleichmäßigkeit und Konstanz der Ganghöhe haben müssen, wie sie technisch kaum herstellbar ist. Phasenungleichheiten der interferierenden Strahlen treten bei um so höheren Gangunterschieden ein, je größer die Brennweite der Linse L und je besser das von ihr ausgehende Lichtbündel unter sich parallel ist. Damit kommen wir zu einem weiteren wichtigen Punkt des Verschwindens der Interferenzen.

c) *Verschwinden der Interferenzen infolge optischer Unvollkommenheiten.* Linsenfehler und Ungleichmäßigkeiten des Strahlenganges werden bei Interferenzen hohen Gangunterschiedes stets zutage treten, ja sie werden zusammen mit

der Phasenungleichheit der interferierenden Strahlen, eine einheitliche Spektrallinie vorausgesetzt, letzten Endes die Leistungsfähigkeit jedes Interferometers bestimmen. Das zeigte sich auch hier bei Untersuchung der grünen Quecksilberlinie, wie weiter unten ausgeführt.

III. Verschwinden der Interferenzen infolge der spektralen Linienstruktur. Größterreichte Interferenzweglänge.

Ehe an die eigentlichen Interferenzbeobachtungen herangegangen werden konnte, mußten einige Vorversuche erledigt werden zur Kenntnis der spektralen Nullstellen der zu untersuchenden Linien.

Zunächst sei die *größterreichte Interferenzweglänge einiger anderer Lichtquellen* erwähnt. Eine Glimmlichtlampe ohne Filter lieferte Interferenzen bis 3,4 cm Gangunterschied [Abstand $2(a_1 - a_2)$]. Eine Wasserstoffröhre, betrieben mit einer kleinen Influenzmaschine, gab Interferenzen bis 1,4 cm Gangunterschied (ohne Filter). Eine Quecksilberlampe (110 Volt) gab für die ausgefilterte[1]) grüne Quecksilberlinie Interferenzen bis 15 cm.

a) *Struktur von H_β.* Es wurden Wasserstoffkanalstrahlen in der beschriebenen Weise erzeugt und möglichst Abklingleuchten hergestellt. Der Druck im Beobachtungsraum war etwa 0,001 mm. Der Spalt B von 3 mm Weite ließ das unmittelbar aus dem Kanal (Kanalmaße 4 : 0,8 mm) austretende Licht in das Interferometer gelangen. Die Interferenzstreifen wiesen periodische Nullstellen auf, die in Tab. 1 verzeichnet sind.

Tabelle 1.

$2(a_1 - a_2)$	1,7	5,1	8,4	12	15,2 cm

Die Nullstelle bei 6 cm war besonders breit und verwaschen. Sie ist wohl verursacht infolge des Zusammentreffens von Nullstellen der Dublettstruktur wie der Breite der Linien. Über 7,6 cm Spiegelverschiebung hinaus waren keine Interferenzstreifen

1) Glasgelatinefilter von C. P. Goerz.

mehr zu beobachten, weder hier noch bei allen späteren Messungen mit der Linie H_β. Hier tritt wieder ein Gebiet von Nullstellen auf, die durch Dublettabstand und Linienbreite bedingt sind.

Berechnet man den Dublettabstand der Linie H_β aus obigen Gangunterschieden, so findet man im Mittel

$$\text{Dublettabstand von } H_\beta = 0{,}07 \text{ Å}.$$

Da die Messungen des Dublettabstands hier nur aus praktischen Gründen ausgeführt wurden, um die größterreichte Interferenzweglänge bestimmen zu können, soll dieser Wert nicht kritisch mit anderen Messungen[1]) des Dublettabstands verglichen werden.

b) *Größterreichte Interferenzweglänge von Hg 546 mμ.* In derselben Weise wurden auch Nullstellen der grünen Quecksilberlinie gesucht. Es traten aber hierbei bei Vergrößerung des Spiegelabstandes $(a_1 - a_2)$ nur Intensitätsschwankungen der Streifen auf, die nie zu wirklichem Verschwinden der Interferenzen führten. Da die Schwankungen der Streifenintensität für die Bestimmung der größterreichten Interferenzweglänge nicht von Bedeutung sind, fand eine genauere Ausmessung nicht statt. Es konnten Interferenzen bis 62 cm Gangunterschied in allen oft wiederholten Meßreihen erhalten werden. Darüber hinaus jedoch gelang es nie Interferenzstreifen zu beobachten. Es scheint, daß hiermit die maximale Leistungsfähigkeit der benutzten Apparatur erreicht war in bezug auf optische Vollkommenheit, zumal dieses Verschwinden der Interferenzen sich unabhängig erwies von der Strahlgeschwindigkeit, also nicht durch Dopplereffekt verursacht sein konnte.[2])

Änderungen der optischen Anordnung, wie Auswechseln der Linsen, Umtauschen der Platte P mit P', Änderungen im Strahlengang durch Verschieben der Blenden $b\,b$ führten zu einer Verkürzung der Interferenzweglänge, die dann meist zwischen 50 und 60 cm lag.

---

1) Vgl. E. Gehrcke, Ann. d. Phys. 65. S. 564. 1921; G. M. Shrum, Proc. Roy. Soc. London 105. S. 259. 1924; E. Gehrcke u. E. Lau, Ann. d. Phys. 74. S 574. 1924.

2) Vgl. auch Abschnitt 1 über Abhängigkeit der Interferenzen von der Kanalbreite.

Die größterreichte Interferenzweglänge betrug also

für H_β 15,2 cm
für Hg 546 mμ 62 cm.

Der letztere Wert fällt nahe zusammen mit dem von Gehrcke und Lummer gefundenen Wert von 65 cm, der wohl dort auch durch Apparatunvollkommenheiten bedingt ist.

IV. Messung der Kanalstrahlgeschwindigkeit.

Wie bereits erwähnt, erfolgte die Messung der Strahlgeschwindigkeit durch Beobachtung der Nullstellen, die infolge Dopplerverschiebung des unter 45° zur Richtung a_1 anlaufenden Kanalstrahls auftreten gegenüber der ruhenden Intensität, die durch Weglassen der Kühlung verstärkt wurde. Es wurde dabei immer auf die Mitte der Nullstellen eingestellt, so daß die Angaben mittleren Strahlgeschwindigkeiten entsprechen.

Je nachdem ob die Röhre mit Influenzmaschine oder mit Transformator und Gleichrichtung betrieben wurde, zeigten sich Unterschiede der Geschwindigkeit bei gleicher Spannung, und zwar war die Strahlgeschwindigkeit bei Transformatorbetrieb stets geringer wie bei Betrieb mit der Influenzmaschine, wie die folgenden Versuche beweisen. Die Meßbedingungen sind dieselben wie im vorigen Abschnitt. Druck im Beobachtungsraum 0,001 mm Hg. Tab. 2 zeigt die Abhängigkeit der Strahlgeschwindigkeit der Linie H_β von der Röhrenspannung, letztere gemessen mittels Funkenstrecke (Kugelradius 1 cm).

Tabelle 2.

H_β. Transformator mit Gleichrichtung.				
Spannung Volt . . .	3600	8000	16000	30000
Geschw. 10^{-7} cm/sec	3,4	4,8	4,9	5,1

H_β. Influenzmaschine.						
Spannung Volt . . .	2000	6000	8000	10000	16000	30000
Geschw. 10^{-7} cm/sec	3,8	5,8	8,2	8,5	8,8	9,2

Die Unterschiede der Strahlgeschwindigkeit bei Transformatorbetrieb gegenüber denen bei Influenzmaschinenbetrieb sind recht beträchtlich, sie verhalten sich bei 30000 Volt fast wie 1:2. Diese Erscheinung hat in den Spannungsschwankungen bei Transformatorenbetrieb, die auch bei zu-

geschalteter Kapazität noch nicht verschwinden, ihren hauptsächlichen Grund, so daß bei dieser Betriebsart die im Kanalstrahl fliegenden Atome im Erzeugungsraum auf einer kürzeren Wegstrecke beschleunigt werden als bei dem Betrieb mit der Gleichspannung der Influenzmaschine.

Die Abhängigkeit der Strahlgeschwindigkeit von der angelegten Spannung für die grüne Quecksilberlinie zeigt Tab. 3. Meßbedingungen wie oben; es wurde stets nur die Influenzmaschine benutzt.

Tabelle 3.

Hg 546 mμ.	Influenzmaschine.				
Spannung Volt . . .	2000	8000	10000	16000	30000
Geschw. 10^{-7} cm/sec	0,58	0,72	0,80	1,25	1,75

Diese Geschwindigkeiten sind entsprechend der größeren Masse des Quecksilberatoms beträchtlich geringer als die der Wasserstoffatome. Während jedoch die Geschwindigkeit der im Lichte der Linie H_β leuchtenden Wasserstoffatome mit wachsender Spannung immer langsamer ansteigt, folgt die Geschwindigkeit der Quecksilberkanalstrahlen weit besser der Energiegleichung $eV = \frac{mv^2}{2}$. Über ein solches Verhalten der Quecksilberkanalstrahlen berichtet auch bereits Hr. W. Wien.[1])

1. Über die Interferenzfähigkeit des aus verschiedenen Teilen des abklingenden Kanalstrahls kommenden Lichtes.

Während bei den bisherigen Versuchen der Spalt *a* (Fig. 2) sich unmittelbar am Kanalende befand, die Spaltverschiebung *l* also 0 war, soll jetzt die Interferenzfähigkeit des Lichtes aus verschiedenen Teilen längs des Kanalstrahls untersucht werden, wobei diese Ausschnitte aus dem Kanalstrahl durch Verschieben des Spaltes *a* um die Länge *l* eingestellt werden. Die Anordnung ist dieselbe wie in Fig. 1, nur ist jetzt die Blende *B*, die den Spalt *a* trägt, in Richtung des Kanalstrahls meßbar verschiebbar (vgl. Fig. 2).

Ursprünglich war beabsichtigt, mittels zweier verschiebbarer Spalte das Licht aus verschiedenen Teilen des abklingenden Kanalstrahls zur Interferenz zu bringen, was un-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 491. 1924.

mittelbare Aussagen über Vorhandensein und Größe einer Abklingzeit gestattet hätte. Mit einer solchen Versuchsanordnung kommen jedoch Interferenzen infolge der Geschwindigkeitsverteilung und der Diffusion des Strahls, wenn überhaupt, nur äußerst verschwommen zustande. Über die Beziehungen der schließlich benutzten Anordnung mit *einem* verschiebbaren Spalt zur Abklingzeit siehe S. 12.

Es konnte sowohl die Spaltweite a wie die Kanalbreite s variiert werden. Eine Vergrößerung der Spaltweite a bewirkt, daß der Kanalstrahl unter einem größeren Gesichtswinkel erscheint, so daß Dopplerkomponenten $v \cdot \cos\varphi$ (vgl. S. 10) die Interferenzfähigkeit verringern. Vergrößert man die Spaltbreite s, so wird der Strahl diffuser, was wieder Verschwinden von Interferenzstreifen zur Folge hat, außerdem geht bei zunehmender Kanalbreite das Leuchten des Kanalstrahls allmählich vom Abklingleuchten in Umladeleuchten über.

Untersucht wurden wieder H_β des Wasserstoffs und Hg 546 mμ. Als Stromquelle diente die Influenzmaschine. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabb. 4 und 5 zusammengestellt und in den Kurven Fig. 3 veranschaulicht. Die Kanaldimensionen waren: Tiefe 2 mm, Länge 4 mm, Kanalbreite s veränderbar, wie in den Tabellen und bei den Kurven jeweils angegeben; v ist Strahlgeschwindigkeit; a ist Spaltweite, veränderbar: l ist die jeweilige Verschiebung der Spaltmitte von a vom Ende des Kanals (vgl. Fig. 2); L ist der Abstand, $2(a_1 - a_2)$ der Spiegel des Interferometers, also die Kohärenzlänge des Lichtes. Diese Kohärenzlänge ist zusammen mit der Spaltverschiebung l in Fig. 3 eingetragen.

Tabelle 4.

Hg 546 mμ. Druck 0,001 mm Hg.

s mm	v cm/sec	a mm	l cm	L cm	l cm	L cm	l cm	L cm
0,8	$2{,}0 \cdot 10^7$	2	0,2	62	0,4	62	0,6	28
0,8		5		62		28		28
1,2		2		62		28		28
2,0		2		62		62		30
2,0		5		32		28		28
0,8	$1{,}05 \cdot 10^7$	2	0,2	62	0,4	28	0,6	28
0,8		5		36		28		28

Zur Erläuterung der Tab. 4 und der Kurven für die Quecksilberlinie 546 mμ sei vorgeschickt, daß die Kohärenz-

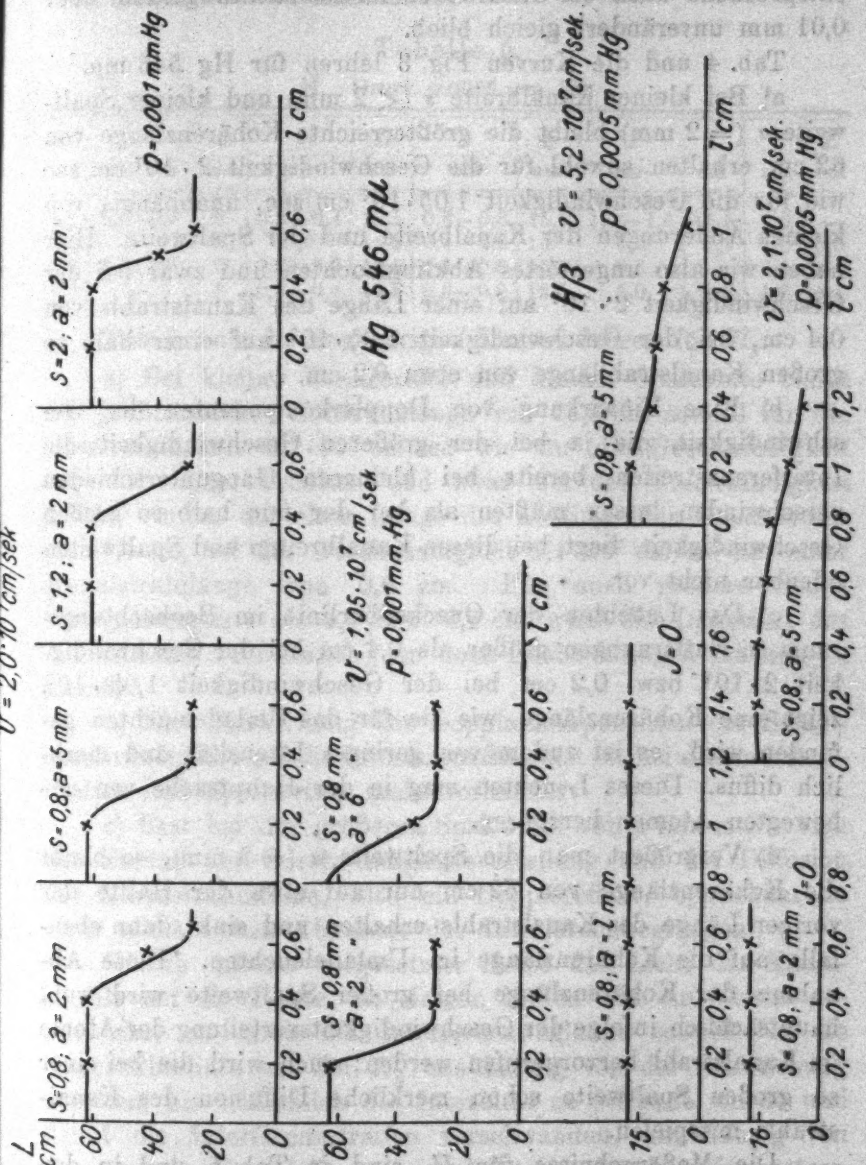


Fig. 3.

länge 62 cm die längste, in vorliegender Untersuchung erreichte darstellt (größterreichte Interferenzweglänge vgl. oben), während

der Gangunterschied von 28 cm als Kohärenzlänge des Quecksilberlichtes im Umladeleuchten gefunden wurde und dementsprechend auch bei Gasdrucken im Beobachtungsraum über 0,01 mm unverändert gleich blieb.

Tab. 4 und die Kurven Fig. 3 lehren für Hg 546 mμ.

a) Bei kleiner Kanalbreite s (< 2 mm) und kleiner Spaltweite a ($= 2$ mm) bleibt die größterreichte Kohärenzlänge von 62 cm erhalten sowohl für die Geschwindigkeit $2 \cdot 10^7$ cm/sec wie für die Geschwindigkeit $1{,}05 \cdot 10^7$ cm/sec, unabhängig von kleinen Änderungen der Kanalbreite und der Spaltweite. Hier haben wir also ungestörtes Abklingleuchten und zwar bei der Geschwindigkeit $2 \cdot 10^7$ auf einer Länge des Kanalstrahls von 0,4 cm, bei der Geschwindigkeit $1{,}05 \cdot 10^7$ auf einer halb so großen Kanalstrahllänge von etwa 0,2 cm.

b) Eine Einwirkung von Dopplerkomponenten der Geschwindigkeit, die ja bei der größeren Geschwindigkeit die Interferenzstreifen bereits bei kleineren Gangunterschieden verschwinden lassen müßten als bei der nur halb so großen Geschwindigkeit, liegt bei diesen Kanalbreiten und Spaltweiten offenbar nicht vor.

c) Das Leuchten der Quecksilberlinie im Beobachtungsraum in Entfernungen größer als 0,4 cm bei der Geschwindigkeit $2 \cdot 10^7$, bzw. 0,2 cm bei der Geschwindigkeit $1{,}05 \cdot 10^7$, zeigt eine Kohärenzlänge, wie sie für das Umladeleuchten gefunden wird, es ist zudem von geringer Intensität und merklich diffus. Dieses Leuchten mag in der Hauptsache von unbewegten Atomen herrühren.

d) Vergrößert man die Spaltweite a ($= 5$ mm), so bleibt die Kohärenzlänge von 62 cm nur auf etwa der Hälfte der vorigen Länge des Kanalstrahls erhalten und sinkt dann ebenfalls auf die Kohärenzlänge im Umladeleuchten. Diese Abnahme der Kohärenzlänge bei großer Spaltweite wird wohl hauptsächlich infolge der Geschwindigkeitsverteilung der Atome im Kanalstrahl hervorgerufen werden; auch wird die bei einer so großen Spaltweite schon merkliche Diffusion des Kanalstrahls mitspielen.

Die Meßergebnisse für H_β sind in Tab. 5 und in den unteren Kurven der Fig. 3 niedergelegt. Die Bezeichnungen sind dieselben geblieben wie bei Hg 546 mμ. Strich — be-

deutet, die Messung war infolge zu geringer Lichtintensität nicht mehr durchzuführen (Abnahme der Strahlintensität mit dem Abstand l vom Kanalende).

Tabelle 5.

H. Druck 0,0005 mm Hg.

s mm	v cm/sec	a mm	l cm	L cm	l cm	L cm	l cm	L cm	l cm	L cm
0,8	$5{,}2 \cdot 10^7$	2	0,2—0,4	15,5	0,6—0,8	15,5	1,0—1,4	15,5	1,6	—
0,8	—	5	0,2	15 5	0,4—0,6	14	0,8	8,8	1,0	5,5
0,8	$2{,}1 \cdot 10^7$	2	0,2—0,4	15,5	0,4—0,6	15,5	0,6	—	0,8	—
0,8	—	5	0,2—0,4	15,5	0,6—0,8	18,5	1,0	8,2	1,2	6,4

Tab. 5 und die zugehörigen Kurven lehren für H_β:

a) Bei kleiner Kanalbreite und kleiner Spaltweite bleibt die größterreichte Kohärenzlänge von 15,5 cm sowohl für die Geschwindigkeit $5{,}2 \cdot 10^7$ cm/sec wie für die Geschwindigkeit $2{,}1 \cdot 10^7$ cm/sec erhalten und zwar bei der Geschwindigkeit $5{,}7 \cdot 10^7$ cm/sec auf einer Länge des abklingenden Kanalstrahls von 1,4 cm, bei der Geschwindigkeit $2{,}1 \cdot 10^7$ cm/sec auf einer Kanalstrahllänge von 0,6 cm. Für noch größere Spaltverschiebungen l als 1,4 bzw. 0,6 cm wird die Intensität des Kanalstrahls zu schwach, um noch Beobachtungen machen zu können.

b) Eine Einwirkung der Dopplerkomponenten der Strahlgeschwindigkeit auf die Interferenzfähigkeit ist bei diesen Kanalbreiten und Spaltweiten nicht vorhanden.

c) Erst bei der größeren Spaltweite von 5 mm macht sich der Einfluß der Geschwindigkeitsverteilung und der Diffusion der Kanalstrahlatome, also ein Dopplereffekt, bemerkbar in einer allmählichen Abnahme der Interferenzweglängen.

Wurde mittels vorgesetzter Netze das Licht des Kanalstrahls auf die Hälfte, in einigen Fällen auf ein Viertel geschwächt, so blieb die Interferenzweglänge sowohl für die Quecksilberlinie wie für H_β unabhängig von der Schwächung erhalten, bis schließlich die Intensität zu schwach wurde und damit die Interferenzstreifen verschwanden, unabhängig von dem gerade eingestellten Spiegelabstand des Interferometers.

Wir können die experimentellen Ergebnissen dieses Abschnitts zusammenfassen in:

Die *Länge l des Kanastrahls, während der die größterreichte Interferenzweglänge konstant* bleibt, ist bei Abklingleuchten *nur Funktion der Geschwindigkeit der Kanalstrahlatome* und zwar ist diese Länge nahe umgekehrt proportional der Kanalstrahlgeschwindigkeit. Das Verhältnis l/v beträgt

für Hg 546 mμ $0{,}4/2 \cdot 10^7 \sim 0{,}2/1{,}05 \cdot 10^7 = 2 \cdot 10^{-8}$ sec,
für H_β $1{,}4/5{,}2 \cdot 10^7 \sim 0{,}6/2{,}1 \cdot 10^7 = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ sec.

Das Erhaltenbleiben der größterreichten Interferenzweglänge auf einer längeren Wegstrecke hinter dem Kanal beweist, daß im Abklingleuchten Störungen des Leuchtens nicht in merkbarem Maße auftreten, denn jede solche Störung müßte die Interferenzfähigkeit vermindern. Die Versuche Hrn. W. Wiens über die Intensitätsabnahme des abklingenden Kanalstrahls, für die bisher nicht unmittelbar nachgewiesen war, ob nicht die gerade im Kanalspalt auftretende starke Molekülströmung aus dem Erzeugungsraum in den Beobachtungsraum die Lichtemission stören könnte, müssen also tatsächlich geeignet sein, Aussagen über das Leuchten des einzelnen Atoms zu gestatten.

Über Abklingzeit und Verweilzeit.

Es soll nun versucht werden, auf Grund der Ergebnisse des vorigen Abschnitts zu Aussagen über Verweilzeit und Abklingzeit zu kommen.

Verweilzeit bedeute, wie bereits S. 1 hervorgehoben, die mittlere Zeit, während welcher eine Lichtemission erregende Energiemenge innerhalb des Atoms aufgespeichert bleibt, gerechnet von der Aufnahme der Energie bis zum Eintritt der Lichtemission. In der Lichtemission und damit in der Interferenzfähigkeit kann die Verweilzeit nicht unmittelbar zum Ausdruck kommen.

Wird das Atom während der Verweilzeit gestört, so findet keine Lichtemission statt. Wohl aber kann die potentielle Energie des Elektrons übergehen in Bewegungsenergie des Atoms entsprechend der Gleichung $h\nu = \frac{m v^2}{2}$, wo h die dem Atom bei der Erregung zugeführte Energie bezeichne, die im Fall der Nichtstörung zur Emission eines Lichtquants der Energie $h\nu$ geführt hätte.

Abklingzeit bedeute diejenige Zeit, während der das erregte Atom einen Ätherwellenzug der Frequenz ν und der Energie $h\nu$ aussendet. Die Geschwindigkeit, mit der dieser Wellenzug das Atom verläßt, sei die Lichtgeschwindigkeit c.

Eine Störung des Atoms während der Abklingzeit bewirkt entweder, daß die Lichtemission des Atoms sofort erlischt oder, was wahrscheinlicher ist, daß das Lichtquant in seiner Schwingungsphase gestört wird, also kein Aussetzen der Lichtemission des Atoms, sondern Emission in veränderter Phase. Beide Fälle bewirken ein Verschwinden der Interferenzen. Der erste Fall jedoch hat eine Gesamtverminderung der Lichtintensität zur Folge, während bei Phasenwechsel die Gesamtintensität des Lichtes erhalten bleibt, die interferenzfähige Intensität jedoch abgenommen hat. Eine solche Störung der Interferenzfähigkeit durch Phasenänderung der Schwingung des Wellenzugs untersucht eingehend der nächste Abschnitt.

Ferner gelte:

Interferenz ist nur möglich zwischen Lichtquantenstücken, die von ein und demselben Atom ausgesandt werden.[1])

Danach ergibt also eine Interferenzweglänge L eine Abklingzeit $t' = \frac{L}{c}$. Interferenzbeobachtungen gestatten also unmittelbar Aussagen über die Abklingzeit des Atoms. Die in Abschnitt III festgestellten größterreichten Interferenzweglängen würden danach die Minimalkohärenzlängen des Lichtquants für H_β und Hg 546 mμ angeben; aus ihnen berechnet sich eine Minimalabklingzeit

für Hg 546 mμ $2 \cdot 10^{-9}$ sec,
für H_β $0{,}5 \cdot 10^{-9}$ sec.

---

1) Diese Anschauung müßte ungültig werden im Falle von *Lichtquantkoppelungen*. Als solche Koppelungen sind zu unterscheiden: Lichtquantkoppelungen der Länge des Lichtquantenwellenzuges nach und Lichtquantkoppelungen der Breite der Lichtquanten nach. Für das Auftreten von Lichtquantkoppelungen der Breite nach sprechen Versuche Hrn. E. Schrödingers (Ann. d. Phys. 61. S. 69. 1920). Für den Fall von Lichtquantkoppelungen der Länge nach, der in vorliegender Untersuchung allein in Betracht käme, liegen bisher keine experimentellen Anzeichen vor.

Aus dieser Auffassung der Interferenzfähigkeit des Lichtes als nur möglich zwischen Lichtquantstücken ein und desselben Atoms ergäbe sich demnach das *Vorhandensein und die Mindestgröße einer Abklingzeit. Auf eine Verweilzeit* jedoch können *aus der Kohärenzlänge des Lichtes keine Schlüsse* gezogen werden.

Unser voriges, in den Kurven Fig. 3 niedergelegtes Ergebnis, daß im Abklingleuchten die Kohärenzlänge des Lichtes auf einer längeren Strecke l des Kanalstrahls gleich ist der größterreichten Interferenzweglänge und daß die Weglänge l dividiert durch die Strahlgeschwindigkeit v auf eine von der Geschwindigkeit unabhängige Konstante führt von der Dimension einer Zeit, kann unmittelbar mit den Ergebnissen Hrn. Wiens über die Intensitätsabnahme des abklingenden Kanalstrahls verglichen werden. Die von Hrn. Wien gefundene Intensitätsabnahme kann sowohl durch Wirkung einer Abklingzeit wie einer Verweilzeit erklärt werden. Ebenso kann unser Resultat, das Erhaltenbleiben der größterreichten Interferenzweglänge im Abklingleuchten auf einer größeren Wegstrecke hinter dem Kanal, in der genau gleichen Weise zustande kommen infolge Wirkung einer Abklingzeit wie infolge einer Verweilzeit, ohne daß eine Entscheidung möglich ist. Die Konstante

$$\frac{l}{v} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ sec} \quad \text{für Hg } 546 \text{ m}\mu,$$

und $$= 2{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ sec für } H_\beta$$

kann also sowohl als Verweilzeit wie als Abklingzeit aufgefaßt werden. Nach Art ihrer Entstehung muß sie als eine Mindest-(Abkling- bzw. Verweil-) Zeit angesehen werden.

Auf Grund unserer Annahme über das Zustandekommen der Interferenzen ist nun die gefundene Kohärenzlänge von 62 cm für Hg 546 mμ und von 15,5 cm für H_β auf eine Abklingzeit zurückzuführen. Unsere beiden Ergebnisse: Der *Wert der größterreichten Interferenzweglänge wie deren Erhaltenbleiben auf einer längeren Kanalstrahlstrecke im Abklingleuchten*, lassen sich also *durch die Annahme nur einer Zeit erklären*, eben der *Abklingzeit*. Ein Schluß auf eine besondere Verweilzeit kann aus diesen Beobachtungen nicht gezogen werden, ohne daß jedoch eine Entscheidung gegen das gleichzeitige Bestehen zweier Zeiten möglich wäre.

Zur Annahme nur einer Zeit kommt Hr. Wien[1]) in einer seiner letzten Untersuchungen, wobei sich aber nicht entscheiden läßt, welche Zeit nun wirklich vorliegt.

Der reziproke Wert der von Hrn. Wien gefundenen Abklingkonstante, im Mittel $5 \cdot 10^7$ sec^{-1} für die Wasserstofflinien und die Nebenserienlinien des Quecksilbers, gäbe also diese Zeit an; er beträgt

$$2 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

und steht damit in bemerkenswerter Übereinstimmung mit den hier auf ganz andere Weise erhaltenen Mindestwerten von

$2 \cdot 10^{-8}$ sec für Hg 546 mμ und $2{,}8 \cdot 10^{-8}$ sec für H_β.

Die Annahmen einer besonderen Verweilzeit und Abklingzeit gehen zurück auf Vorstellungen des Atommodells. Das von Hrn. Wien und auch hier gefundene Ergebnis, daß aus den experimentellen Befunden kein Anlaß vorliegt zur Annahme zweier verschiedener Zeiten, würde also eine Änderung der im Atommodell ausgebildeten Vorstellungen verlangen. Eine solche Änderung hat die Theorie der Lichtemission von Bohr, Kramers und Slater[2]), wonach Aussendung der Ätherwelle und Kreisen des Elektrons auf der äußeren Bahn gleichzeitige Vorgänge seien, bereits durchzuführen versucht. Allerdings scheint diese Theorie auch zu Widersprüchen mit der Erfahrung zu führen[3]), so daß sie hier nicht weiter herangezogen werden soll.

2. Interferenzfähigkeit des Umladeleuchtens.

Um Erfahrung zu gewinnen über die Interferenzfähigkeit beim Übergang vom Abklingleuchten zum Umladeleuchten, wurde die Abhängigkeit der Interferenzweglänge unmittelbar am Kanalende als Funktion des Gasdrucks im Beobachtungsraum und der Strahlgeschwindigkeit näher untersucht. Bei Erhöhung des Gasdrucks tritt Störung der Interferenzfähigkeit ein, die hauptsächlich durch die Zusammenstöße der leuchten-

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.

2) N. Bohr, H. A. Kramers u. J. C. Slater, Ztschr. f. Phys. 24. S. 69. 1924.

3) W. Bothe u. H. Geiger, Ztschr. f. Phys. 32. 639. 1925.

den Atome mit anderen Atomen verursacht wird. Wie S. 10 ausgeführt, verschwinden hierbei die Interferenzen infolge Phasenänderung des emittierten Wellenzugs.

Die Ermittlung der Kohärenzlänge L gestattet die *mittlere freie Weglänge l des leuchtenden Atoms bis zur Störung der Lichtemission* zu bestimmen, wenn von der Diffusion des Kanalstrahls abgesehen wird, was wohl bei Beobachtungen unmittelbar am Kanalende bei kleinen Kanalbreiten und Spaltweiten erlaubt ist. Ist v die Kanalstrahlgeschwindigkeit und c die Lichtgeschwindigkeit, so gilt die Beziehung

$$l = L\frac{v}{c}.$$

Diese freie Weglänge l wird kleiner sein als die von Hrn. Wien eingeführte freie Weglänge der Störung der Abklingzeit λ_1, da dort angenommen ist, daß die Lichtemission nach Durchlaufen von λ_1 unterbrochen wird, während hier die Störung nur zu einem *Phasenwechsel des emittierten Wellenzuges* führt.

Die Versuchsanordnung bei all diesen Versuchen war folgende: (Figg. 1 u. 2) Kanalbreite $s = 2$ mm; Spalt $a = 2$ mm, fest aufgestellt am Kanalende ($l = 0$). Spannungsquelle Induktor mit gleichgerichtetem Wechselstrom (vgl. S. 5). Zur Untersuchung kam nur die Wasserstofflinie H_β.

Die Kohärenzlänge blieb unverändert, wenn das Licht des Kanalstrahls um 20 Proz. geschwächt wurde, es liegt kein Verschwinden der Interferenzen infolge Intensitätsmangels vor.

Die erhaltenen Zahlenwerte gibt Tab. 5. Hierin bedeutet p Gasdruck im Beobachtungsraum, v Strahlgeschwindigkeit ermittelt aus dem Dopplereffekt, L die Kohärenzlänge $= 2(a_1 - a_2)$, l die mittlere freie Weglänge des leuchtenden Atoms bis zur Störung der Lichtemission (infolge Phasenänderung des Wellenzugs), l_k die aus der gaskinetischen Theorie berechnete freie Weglänge als Vergleich zu l. Einklammerung bedeutet: Das Verschwinden der Interferenzen infolge Störung der Lichtemission fällt zusammen mit dem Verschwinden infolge der Linienstruktur, kann also nicht sicher festgestellt werden.

Tabelle 5.

p mm	L cm $v\,10^{-7}=3{,}2$	4,5	6,5	8,2	l mm $v\,10^{-7}=3{,}2$	4,5	6,5	8,2	$l_{\frac{1}{2}}$ cm	
0,0002	—	(15,5)	(15,5)	(15,5)	—	—	—	—	80	
0,0008	—	(15,5)	(15,5)	(15,5)	—	—	—	—	20	Abkling-
0,001	(15,5)	(15,5)	(15,5)	(15,5)	—	—	—	—	16	leuchten
0,006	14,5	(15,5)	(15,5)	(15,5)	1,5	—	—	—	2,7	
0,008	10,5	10,8	10,8	12,6	1,1	1,7	2,3	3,9	2,0	Umlade-
0,01	7,6	(8,4)	7,6	6,9	0,8	1,2	1,9	1,6	1,6	leuchten
0,02	4,2	4,0	3,8	2,7	0,5	0,6	0,8	0,8	0,8	
0,04	2,8	2,5	2,5	2,5	0,3	0,3	0,4	0,4	0,4	
0,06	2,3	2,5	2,5	—	0,2	0,3	—	—	0,27	Starke
0,1	2,3	2,5	—	—	0,2	0,2	—	—	0,16	ruhende
										Intensität

Die Ergebnisse sind in Figg. 4, 5 und 6 aufgenommen. Die gestrichelten Kurven verbinden die unsicheren eingeklammerten Zahlen. Fig. 4 enthält die Kohärenzlängen als Funktion der

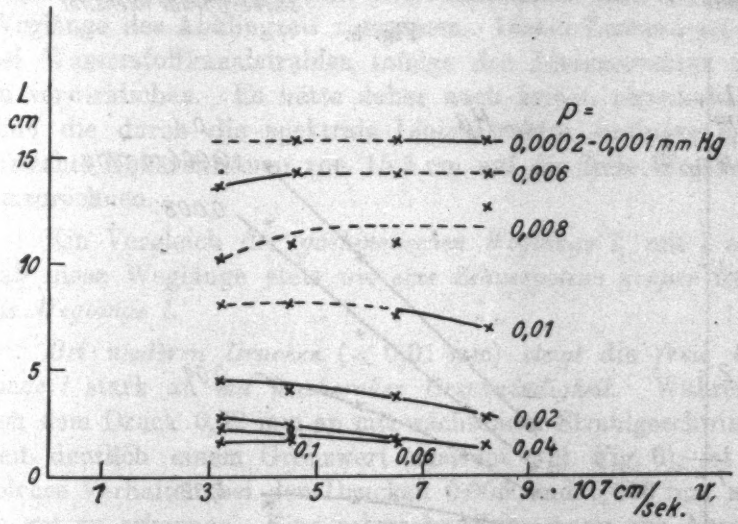


Fig. 4.

Strahlgeschwindigkeit; Parameter ist der Gasdruck. In Fig. 5 ist die errechnete mittlere freie Weglänge des leuchtenden Atoms bis zur Störung der Lichtemission eingetragen in Abhängigkeit vom Gasdruck im Beobachtungsraum, Parameter ist die Strahlgeschwindigkeit, während Fig. 6 diese Weglängen

als Funktion der Strahlgeschwindigkeit v zeigt mit dem Gasdruck als Parameter.

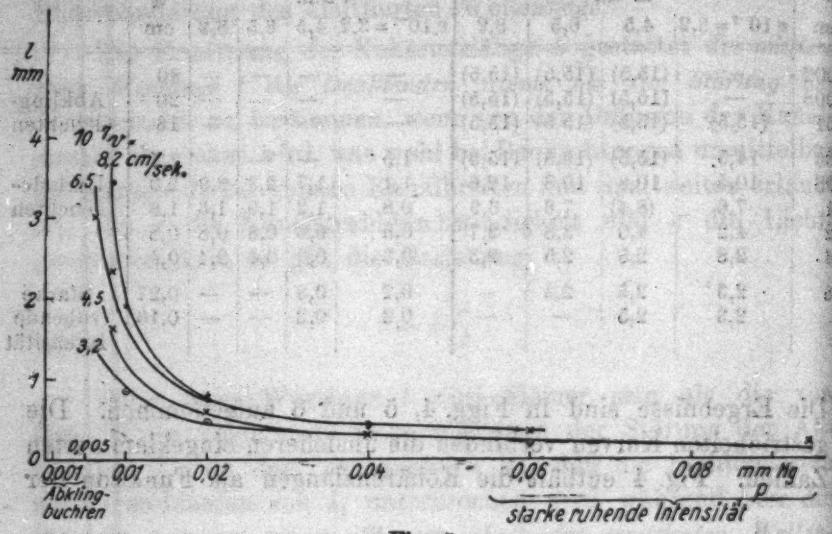


Fig. 5.

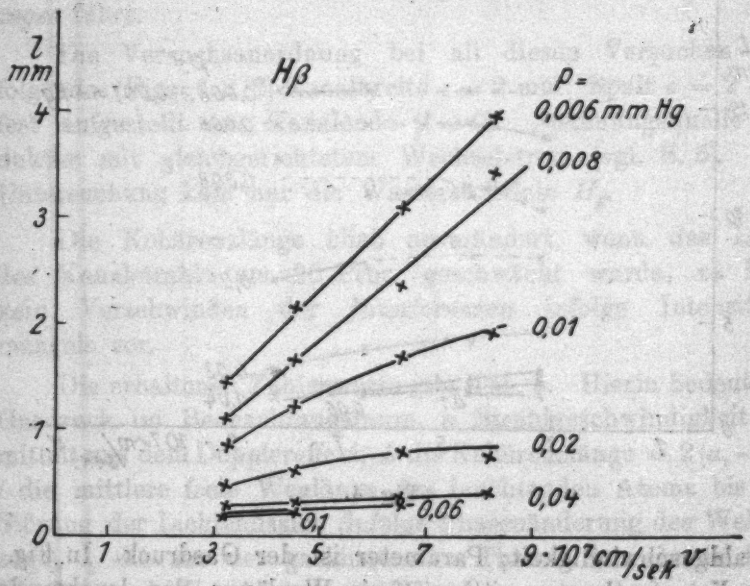


Fig. 6.

Tab. 5 und die Figg. 4—6 lassen ersehen:

Bei hohem Gasdruck im Beobachtungsraum sind die Zentren des Leuchtens hauptsächlich die ruhenden Atome, die von den

aus dem Kanal eintretenden Atomen und Molekülen durch Nähewirkung zur Lichtemission angeregt werden. Dieses Gebiet der starken ruhenden Intensität reicht bis etwa 0,06 mm Hg. Die *Kohärenzlänge* hat hier *ihre geringsten Werte* und dementsprechend ist die freie Weglänge l auch sehr gering und kaum abhängig von der Strahlgeschwindigkeit.

Wird nun der *Gasdruck vermindert*, so steigt die Kohärenzlänge L erst langsam an mit fallendem Gasdruck, um dann äußerst rasch auf einen durch die spektrale Nullstelle bei 15,5 cm bedingten Grenzwert sich einzustellen. Wir sind hier im *Gebiet des Umladeleuchtens, gekennzeichnet* durch eben diese *Zunahme der Kohärenzlänge* wie der freien Weglänge l mit fallendem Gasdruck. Würde die Linienstruktur die Erscheinung nicht verwischen, so müßten die Kurven noch weiter ansteigen; die Störungen der Lichtemission müssen immer mehr abnehmen, bis *im Abklingleuchten* diese *Störungen* praktisch *verschwunden* sind. Die Weglänge l fällt hier schließlich mit der freien Weglänge der Abklingzeit zusammen. Dieser Zustand ist aber bei Wasserstoffkanalstrahlen infolge der Linienstruktur nicht zu verwirklichen. Es hätte daher auch keinen physikalischen Sinn die durch die spektrale Linienstruktur bedingte größterreichte Kohärenzlänge von 15,5 cm auf die freie Weglänge l umzurechnen.

Ein Vergleich der *gaskinetischen Weglänge* l_k mit l zeigt, daß diese Weglänge stets *um eine Zehnerpotenz größer* ist *als die Weglänge l.*

Bei niederen Drucken ($< 0{,}01$ mm) *steigt* die *freie Weglänge l* stark an *mit wachsender Geschwindigkeit.* Während l von dem Druck 0,02 mm an mit wachsender Strahlgeschwindigkeit deutlich einem Grenzwert zustrebt (vgl. Fig. 6), ist ein solches Verhalten bei den Drucken 0,008 und 0,006 mm nicht so gut zu erkennen. Eine schwache Krümmung zur Abszisse ist jedoch auch hier vorhanden.

Der starke Anstieg der freien Weglänge bei Drucken unterhalb 0,006 mm kann als unmittelbarer Beweis angesehen werden, daß bei einem aus dem Erzeugungsraum in den in den hochevakuierten Beobachtungsraum übertretenden Kanalstrahl die Störungen der Lichtemission sehr gering sind, daß

bei derartigen Versuchsanordnungen als tatsächlich Abklingleuchten vorliegt.

Man kann versuchen die *freie Weglänge l als Funktion des Gasdrucks p und der Geschwindigkeit v* analytisch darzustellen. So kann im Gebiet des Umladeleuchtens die Abhängigkeit der Weglänge l vom Druck p bei konstanter Geschwindigkeit angenähert wiedergegeben werden durch

$$l = \text{const}\, e^{-\alpha p}.$$

Eine lineare Beziehung zwischen l und p, wie sie die kinetische Gastheorie fordert und wie sie auch für die freien Weglängen des neutralen und einfach positiv geladenen Atoms in guter Annäherung gefunden wurde[1]), liegt demnach für die Druckabhängigkeit der freien Weglänge des leuchtenden Atoms bis zur Störung der Lichtemission nicht vor.

Für die Abhängigkeit der freien Weglänge l von der Strahlgeschwindigkeit v mag aus der kinetischen Gastheorie die Sutherlandsche Beziehung der Abhängigkeit der freien Weglänge[2]) von der Temperatur herangezogen werden. Ist L' die freie Weglänge bei der Temperatur θ und L_0 die bei θ_0, so gilt

$$L' = L_0 \frac{1 + \frac{C}{\theta_0}}{1 + \frac{C}{\theta}},$$

worin C eine von der Natur des Gases, nicht aber von der Temperatur abhängige Konstante. Führt man hier die Geschwindigkeit v ein, so kann man L' schreiben

$$L' = \frac{\text{const}}{1 + \frac{C'}{v^2}}.$$

Jedoch ist mittels dieser Formel nur eine grobe Darstellung der gefundenen l-Werte als Funktion der Geschwindigkeit v möglich.

Für die freie Weglänge der Störung der Verweilzeit findet Hr. W. Wien[3]) bei einem Druck von 0,006 mm Hg

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 39. S. 538. 1912; E. Rüchardt, Ann. d. Phys. 71. S. 390. 1923.

2) E. O. Meyer, Kinetische Gastheorie, S. 84.

3) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923.

$l_1 = 2{,}56$ cm L, bei dem Druck 0,0083 mm $l_1 = 1{,}61$ cm. Diese Werte sind wenig größer als die gaskinetische Weglänge l_k, sie sind also auch etwa zehnmal größer als die freie Weglänge l bis zur Störung der Lichtemission durch Phasenwechsel des emittierten Wellenzugs.

3. Über die Wellenfläche der Lichtemission der Kanalstrahlen.

Emittiert eine in bezug auf einen Beobachter ruhende Lichtquelle Ätherwellen, so sind die Flächen gleicher Phasen, die Wellenflächen, Kugelflächen. Die Wellenlängen sind auf allen Radienvektoren von der Lichtquelle aus gleich groß. Bewegt sich nun die Lichtquelle in bezug auf den Beobachter, so ändert sich die Wellenlänge; es tritt Dopplereffekt auf, wie zuerst Hr. J. Stark an Kanalstrahlen experimentell nachgewiesen hat.

Der folgende Abschnitt soll die Frage behandeln, ob die Wellenfläche der Lichtquelle (eines leuchtenden Punktes) infolge der Bewegung eine Änderung erleidet. Zu einer solchen Untersuchung sind Interferenzbeobachtungen besonders geeignet, da jede Phasenverschiebung benachbarter Flächenstücke der Wellenfläche sich in Verschiebung der Interferenzstreifen, bzw. in dem Auftreten neuer Nullstellen, bemerkbar machen müßte.

Das Licht einer mit der Geschwindigkeit v bewegten Lichtquelle falle durch zwei Blenden B auf die Verteilerplatte P des Michelsonschen Interferometers (vgl. Fig. 1, wo an Stelle der einfachen Blende B jetzt eine Doppelblende zu denken ist). Ein Lichtquant, das bei ruhendem Atom unter einem Winkel φ_1 auf den Spiegel S_1 auffiel, wird jetzt, Änderung der Wellenfläche vorausgesetzt, unter dem Winkel φ_2 auftreffen, wobei der Winkel $\varphi_1 - \varphi_2 = \alpha$ die Phasenverschiebung der Wellenfläche angibt. Der Winkel α ist bei Statthaben einer Phasenverschiebung von der Größenordnung v/c zu erwarten.

Nach Abschluß des experimentellen Teiles zur Prüfung dieser Frage wurden mir Versuche bekannt, die Hr. J. Stark[1])

1) J. Stark, Ann. d. Phys. 77. S. 21. 1925. Ähnliche Versuche wurden auch im radiolog. Institut von Hrn. Tomaschek, ohne Kenntnis der Arbeiten Hrn. Starks, im Sommer 1922 durchgeführt.

zu demselben Zweck und unter den gleichen Gedankengängen unternommen hat. Seine Versuchsanordnung ist jedoch von der hier benutzten wesentlich verschieden, da dort nach Abbildungsverschiebungen der bewegten gegen die ruhenden Spektrallinien gesucht wird, während hier eben durch Interferenzbeobachtungen unmittelbar Phasenverschiebungen festgestellt werden können. Hr. Stark kommt aus seinen Versuchen zu dem Ergebnis, daß die Wellenfläche des emittierten Lichtes aus der Kugelform höchstens um einen Winkel, der $^1/_{24}$ des zu erwartenden Winkels $\alpha = \frac{v}{c}$ beträgt, herausgedreht ist.

Trifft Licht einer ruhenden Lichtquelle unter einem Winkel φ_1 auf die Spiegel S der Michelsonschen Interferometeranordnung, so erscheint ein Streifensystem mit dem Gangunterschied γ_1. Trifft Licht einer bewegten Lichtquelle auf S, so erscheint, wieder Änderung der Wellenfläche vorausgesetzt, ein gegen das vorige System etwas verschobenes Streifensystem mit dem Gangunterschied γ_2, entsprechend einem Winkel φ_2. Bei einem bestimmten n-ten Streifen von System 1 wird der entsprechende Streifen von System 2 gerade in die Mitte von n und $n+1$ des Systems 1 fallen. Dann beträgt die Differenz der Gangunterschiede beider Systeme

$$\gamma_2 - \gamma_1 = \frac{\lambda}{2} = 2(a_1 - a_2)\sin^2(\varphi_1 - \varphi_2).$$

In dieser Gleichung kommt nur die Differenz der Spiegelabstände $(a_1 - a_2)$ und die Winkeldifferenz $\varphi_1 - \varphi_2$ vor, so daß man die Phasenverschiebung $\varphi_1 - \varphi_2 = \alpha$ unmittelbar finden könnte. Die Bedingung, daß ein schwarzer Streifen des Systems 2 gerade in der Mitte zweier Streifen des Systems 1 liegen soll, wurde aus experimentellen Gründen gewählt, da in diesem Fall wegen der Breite der Streifen eine deutliche Nullstelle der Interferenzen von etwa der dreifachen Streifenbreite in Erscheinung treten müßte.

Versuchsausführung: Zur Untersuchung kamen sowohl Wasserstoff- wie Quecksilberkanalstrahlen. Um die Interferenzstreifensysteme 1 und 2 von ruhender und bewegter Intensität gleichzeitig beobachten zu können, wurde im Beobachtungsraum ein Gasdruck von etwa 0,05 mm hergestellt, bei dem die ruhende Intensität schon recht stark war sowohl für H_β

und in erhöhtem Maße für Hg 546 mμ, besonders, wenn nicht mit flüssiger Luft gekühlt wurde. Die spektralen Nullstellen und die Nullstellen infolge Plattenfehler sind aus den vorhergehenden Untersuchungen (S. 8), bei denen die ruhende Intensität nicht merklich hervortrat (Kühlung mit flüssiger Luft), bekannt. Man sucht nun das Gesichtsfeld ab, *ob zu diesen bekannten Nullstellen neue* hinzutreten. Diese neuen Nullstellen wären dann in Beziehung zu bringen zu einer Änderung der Wellenfläche.

Versuche: H_β · Kanalstrahlgeschwindigkeit $3 \cdot 10^7$ cm/sec, also zu erwartender Winkel $\frac{v}{c} = 0{,}001$ und zu erwartende Nullstellen $2(a_1 - a_2) = \frac{\lambda c}{2v} = 2{,}4 \cdot 10^{-2}$ cm.

Auf der Wegstrecke $2(a_1 - a_2)$ von 0 bis 1,7 cm[1]) fanden sich keine neuen Nullstellen. Also könnte die Wellenfläche höchstens um $^1/_{70}$ des zu erwartenden Winkels verschoben sein.

H_β · Strahlgeschwindigkeit $7{,}2 \cdot 10^7$ cm/sec; zu erwartender Winkel $\frac{v}{c} = 0{,}004$; zu erwartende Nullstellen

$$2(a_1 - a_2) = \frac{\lambda c}{2v} = 0{,}6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}.$$

Auf der Wegstrecke $2(a_1 - a_2)$ von 0 bis 0,7 cm fanden sich keine neuen Nullstellen, also könnte die Wellenfläche höchstens um $^1/_{120}$ des zu erwartenden Winkels verschoben sein.

Hg 546 mμ · Strahlgeschwindigkeit $1 \cdot 10^7$ cm/sec; zu erwartender Winkel $\frac{v}{c} = 0{,}0003$, zu erwartende Nullstellen $2(a_1 - a_2) = 7 \cdot 10^{-2}$ cm. Auf der Wegstrecke $2(a_1 - a_2)$ von 0 bis 7 cm, ferner von 17 bis 19 cm fanden sich keine neuen Nullstellen, also könnte die Wellenfläche um höchstens $^1/_{260}$ des zu erwartenden Winkels verschoben sein.

Nach diesen Messungen wird die *Wellenfläche des Lichtes bewegter Atome um weniger als ein Hundertstel von der Wellenfläche lichtemittierender ruhender Atome abweichen*, beobachtet senkrecht zur Bewegungsrichtung der Atome.

---

1) Bis zu dieser Entfernung wurden die Interferenzstreifen abgezählt.

Dieses Ergebnis steht mit den Vorstellungen Hrn. Lenards[1]), die als einzige den gesamten Umfang unserer Erfahrung über die Aberration in diesen Fragen zu erklären vermögen, in voller Übereinstimmung. Hr. Lenard hat den nun experimentell untersuchten Fall der Querbewegung von Kanalstrahlen in den „Astronomischen Nachrichten“[2]) eingehend behandelt, so daß hier auf diese Ausführungen, auch in Beziehnng zur Relativtheorie, verwiesen werden kann.

4. Über die Polarisation des Kanalstrahllichtes.

Die von Hrn. J. Stark zuerst gefundene Polarisation des Lichtes[3]) der Kanalstrahlen in bezug auf die Bewegungsrichtung konnte auch hier in einer der Starkschen entsprechenden Anordnung qualitativ festgestellt werden. Das Licht der Wasserstofflinie H_β durchlief nach Verlassen der Blende B (Fig. 1) ein Kalkspatprisma und gelangte dann zum Interferometer.

Zur Feststellung der polarisierenden Eigenschaften der Gesamtapparatur wurde der Beobachtungsraum mit Wasserstoff höheren Drucks (0,1 mm) gefüllt und durch elektrische Entladungen Glimmlicht erzeugt. Dieses Glimmlicht ist nach Hrn. Stark unpolarisiert. Das Kalkspatprisma wurde nun in seiner Längsachse gedreht und das Verschwinden der Interferenzstreifen geringen Gangunterschieds (2,3 cm) als Funktion des Drehwinkels ermittelt.

Zur Untersuchung des Polarisationszustandes im Abklingleuchten wurde auf Interferenzen großen Gangunterschieds (15 cm) eingestellt und das Kalkspatprisma in derselben Weise um seine Längsachse gedreht. Dabei zeigte sich, daß die Stellen des periodischen Verschwindens des interferierenden Lichtes verschoben waren gegenüber den mit H-Glimmlicht gefundenen Stellen. Die Verschiebung entsprach einer größeren polarisierten Intensität des senkrecht zum Kanalstrahl polarisierten Bestandteils. Genauere Messungen ließen sich jedoch infolge der starken Polarisation der Spiegel und Linsen in der Apparatur nicht durchführen.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 73. S. 89. 1923.
2) P. Lenard, Astr. Nachrichten, Nr. 5373. 224. S. 355. 1925.
3) J. Stark, Verh. d. D. Phys. Ges. 8. S. 104. 1906.

Es ist damit eine *Polarisation* nachgewiesen, die *im Abklingleuchten am stärksten* zur Ausbildung kommt, wenn also die Atome sich ungestört durch Zusammenstöße zu ihrer Bewegungsrichtung einstellen können. Im Bilde des Atommodells bedeutet diese Feststellung, daß die Bahnebene des Elektrons im Wasserstoffatom sich parallel zur Fortpflanzungsrichtung einzustellen sucht.

Versuche an Quecksilberkanalstrahlen führten zu keinem sicheren Ergebnis; doch scheint auch hier im Abklingleuchten die senkrecht zum Strahl polarisierte Intensität stärker zu sein als die parallel dazu polarisierte.

Zusammenfassung.

Der Hauptteil der vorliegenden Untersuchung beschäftigt sich mit der Aufgabe, mit Hilfe von Interferenzbeobachtungen am abklingenden Kanalstrahl zu Aussagen über Verweilzeit und Abklingzeit des leuchtenden Atoms zu kommen. Untersucht wurden Wasserstoff- und Quecksilberkanalstrahlen mittels der Michelsonschen Interferometeranordnung.

Nach Ermittelung des Verschwindens der Interferenzstreifen aus spektralen und apparativen Gründen wurde als größterreichte Interferenzweglänge gefunden

für H_β 15,2 cm,
für Hg 546 mμ 62 cm.

Diese größterreichte Interferenzweglänge bleibt im Abklingleuchten während einer längeren Kanalstrahlstrecke l unverändert erhalten. Das Verhältnis dieser Kanalstrahllänge l zur Strahlgeschwindigkeit v

$$\frac{l}{v} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ sec für Hg } 546 \text{ m}\mu$$
$$= 2{,}8 \cdot 10^{-8} \text{ sec für } H_\beta$$

gibt unter der Annahme, daß Interferenz nur möglich ist zwischen Lichtquantstücken aus ein und demselben Atom den Wert einer Mindestabklingzeit.

Eine Verweilzeit konnte aus den Interferenzbeobachtungen nicht festgestellt werden, ohne daß dadurch die Frage nach dem gleichzeitigen Bestehen zweier Zeiten — Abklingzeit und Verweilzeit — entschieden wäre.

Der zweite Abschnitt bestimmt die Kohärenzlänge des Lichtes im Umladeleuchten in Abhängigkeit von Gasdruck im Beobachtungsraum und von der Strahlgeschwindigkeit und bringt eine Messung der freien Weglänge des leuchtenden Atoms bis zur Störung der Lichtemission infolge Phasenwechsels des emittierten Wellenzugs bei Zusammenstößen der leuchtenden mit anderen Atomen.

In einem dritten Abschnitt wird nachgewiesen, daß die Wellenfläche des Lichtes bewegter Atome um weniger als

$$^1/_{120} \text{ für } H_\beta$$
$$\text{und } ^1/_{260} \text{ für Hg } 546 \text{ m}\mu$$

von der Wellenfläche lichtemittierender ruhender Atome abweicht. Die bewegten Atome im Kanalstrahl zeigen also keine Aberration.

Ein vierter Abschnitt beschäftigt sich kurz mit dem Polarisationszustand des Kanalstrahllichtes.

Es ist mir ein besonderes Bedürfnis, zum Schluß Hrn. Geheimrat Lenard für wertvolle Ratschläge herzlich zu danken. Ebenso hatte ich mich des Interesses und der Beratung von Hrn. Prof. J. Stark zu erfreuen gelegentlich seines Besuches im Radiologischen Institut.

Der Helmholtzgesellschaft danken wir für die Überlassung der großen Wommelsdorfschen Influenzmaschine und der Notgemeinschaft D. W. für die Goerzschen Interferenzplatten, ohne welche Hilfsmittel die Untersuchung nicht möglich gewesen wäre.

Heidelberg, Oktober 1925.

(Eingegangen 12. Dezember 1925.)

2. *Röntgenographische Strukturuntersuchungen von einigen Metallegierungen (Die Reihen AuAg und NiCu);*

von Sven Holgersson.

(Hierzu Tafel I.)

Experimentelles.

Die Legierungen, welche mir freundlichst von Dr. Ernst Sedström, Motala, für die röntgenographische Strukturbestimmung zur Verfügung gestellt wurden, sind alle durch Zusammenschmelzen der beiden Komponenten erhalten. Als Ausgangsmaterial bei der Herstellung der Legierungen wurde benutzt:

Au von A. B. Nordiska Affineriet, Helsingborg, Cu (elektrolytisch dargestellt), Ni und Ag von Merck, Darmstadt.

Die Röntgenapparatur: Bei den Aufnahmen wurde die Hadding-Siegbahnsche Metallröntgenröhre[1]) verwendet. Die Belichtungszeiten variierten im allgemeinen zwischen $1^1/_2$ bis 2 Stunden, die Spannung war etwa 40000 bis 45000 Volt und die Stromstärke 5 bis 15 Mill.-Amp. Die Evakuierung der Röhre geschah mittels einer Kapselpumpe und einer Molekularpumpe in direktem Anschluß an dem Röntgenrohr.

Als *Präparate* dienten die ausgewalzten Drähte der Legierungen; ihre Durchmesser variierten zwischen 0,7 bis 1,5 mm.

Bei den Aufnahmen wurde meist Eisen als *Antikathode* benutzt. Bei einigen Legierungen sowie bei ein paar Kontrollaufnahmen fand inzwischen auch Kupfer als Antikathoden-

---

1) Ztschr. f. Phys. 3. S. 369. 1920; Ztschr. f. phys. Chem. 98. S. 181. 1921.

A ist die Hadding-Siegbahnsche Metallröntgenröhre, *B* die geerdete Antikathode, *C* ist eine Gaede-Molekularpumpe, *D* der Motor, *E* die Kapselpumpe und *F* ein Widerstand für die Regulierung der Geschwindigkeit der Pumpen.

Fig. 1a. Die benutzte Röntgenapparatur.

material Verwendung. Die Wellenlängen der benutzten Röntgenstrahlung sind[1]):

λFeK_α (Mittel von FeK_{α_1} und FeK_{α_2}) = 1,935 Å.-E.
λFeK_{β_1} = 1,753 Å.-E.
λCuK_α (Mittel von CuK_{α_1} und CuK_{α_2}) = 1,539 Å.-E.
λCuK_{β_1} = 1,389 Å.-E.

Beim *Ausmessen der Filmdiagramme* ist der Abstand zwischen zwei im Verhältnis zu dem direkten Strahl symmetrisch liegenden Linien mit A bezeichnet. Die Linien sind immer von ihren äußeren Kanten gemessen. Korrigiert wurde für Stäbchendicke auf gewöhnliche Weise.[2]) Die übrigbleibende Korrektionsgröße, welche hauptsächlich von der Streuung der Röntgenstrahlen herrührt, und die auch annähernd eine Konstante[3]) ist, wurde für jedes Diagramm aus den $\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$-Werten berechnet. In einem unkorrigierten oder unvollständig korrigierten Diagramm (welche z. B. nur für die Stäbchendicke korrigiert ist) zeigt sich bei regulären Kristallen in diesen $\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$-Werten immer ein deutlicher systematischer Gang, indem diese Größe mit wachsendem φ stetig abnimmt. Die Korrektion ist nach den Methoden der Fehlerausgleichung so berechnet, daß sämtliche $\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$-Werte konstant werden. Die Konstante wird mit D bezeichnet. Die α-Werte sind natürlich für sich und die β-Werte für sich zu nehmen.

Ist der Wert für D berechnet, ergibt sich die Kantlänge der Elementarkubus ($= a$) sogleich aus:

$$a = \frac{\lambda}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{D}},$$

wo λ die Wellenlänge der benutzten Röntgenstrahlung ist.

Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung der Legierungen.

Bezüglich der reinen Komponente (Metalle) von den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen sind folgende röntgenographische Daten zu erwähnen.

1) M. Siegbahn, Jahrb. d. Rad. u. Elektronik 18. H. 3. 1921.
2) Centralblatt f. Min. etc. 20. S. 631. 1921.
3) Ztschr. f. Krystallographie 56. 1922.

Au und Ag.

Die erste Strukturuntersuchung von Au und Ag stammt von Vegard[1]) her. Mc Keehan hat die Vegardschen Werte umgerechnet unter Verwendung des neueren λ-Wert $0{,}614 \cdot 10^{-8}$ cm für die Wellenlänge von RhK_α, was für Au $a = 4{,}09 \cdot 10^{-8}$ cm und für Ag $a = 4{,}11 \cdot 10^{-8}$ cm gibt. Nach Scherrer[2]) ist für Au der Wert von a $4{,}07 \cdot 10^{-8}$ cm, der

Tabelle 1.

Au. Eisenstrahlung. Dicke des Präparats 1,0 mm.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	hkl
7	44,5	43,5	24° 97	0,4221	0,1782	0,0594	111
7	51,6	50,6	29° 04	0,4854	0,2356	0,0589	200
7	67,1	66,1	37° 95	0,6150	0,3782	0,0473	220β
8	75,7	74,7	42° 89	0,6806	0,4632	0,0579	220
8	81,4	80,4	46° 16	0,7213	0,5203	0,0473	311β
10	92,6	91,6	52° 59	0,7943	0,6309	0,0574	311
6	98,4	97,4	55° 92	0,8283	0,6861	0,0572	222
5	123,8	122,3	70° 50	0,9426	0,8885	0,0468	331β
6	127,5	126,5	72° 62	0,9543	0,9107	0,0569	400
5	131,9	130,9	75° 15	0,9666	0,9343	0,0467	420β

Mittel: $a = 4{,}080 \cdot 10^{-8}$ cm (berechnet aus den α-Werten).

Tabelle 2.

Korrektionstabelle für Au.

2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
49° 94	0,76537	0,0594	0,25512	0,015154	0,065076
58° 08	0,84879	0 0589	0,21220	0,012499	0,045028
75° 90	0,96987	0,0473	0,12123	0,057342	0,014697
85° 78	0,99729	0,0579	0,12468	0,007219	0,015550
92° 82	0,99918	0,0473	0,09083	0,004296	0,008250
105° 18	0,96511	0,0574	0,08774	0,005036	0,007691
111° 84	0,92823	0,0572	0,07735	0,004424	0,005991
141° 00	0,62932	0,0468	0,03312	0,001550	0,001097
145° 24	0,57071	0,0569	0,004756	0,002706	0,000023
150° 10	0,49546	0,0467	0,002336	0,000109	0,000005
	Σ_α	0,3477	0,80465	0,047038	0,139359
	Σ_β	0,1881	0,24752	0,011689	0,024049

woraus $D_\alpha = 0{,}05621$ und $D_\beta = 0{,}04667$.

1) L. Vegard, Phil. Mag. 31. S. 83. 1916.
2) P. Scherrer, Phys. Ztschr. 19. S. 26. 1918.

Tabelle 3.

Ag. Eisenstrahlung. Präparatdicke = 1,5 mm.

Korrektionstabelle für die α-Werte.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
7	44,7	43,2	24° 80	0,4195	0,1759	0,0586	111	49° 60	0,7615	0,0586	0,2538	0,014873	0,064414
7	52,1	50,6	29° 04	0,4854	0,2356	0,0589	200	58° 08	0,8488	0,0589	0,2122	0,012499	0,045029
8	76,1	74,6	42° 88	0,6798	0,4621	0,0578	220	85° 66	0,9971	0,0578	0,1246	0,007202	0,015525
10	92,8	91,3	52° 42	0,7925	0,6281	0,0571	311	104° 84	0,9666	0,0571	0,0879	0,005019	0,007726
8	98,8	97,3	55° 86	0,8277	0,6851	0,0571	222	111° 72	0,9290	0,0571	0,0774	0,004420	0,005991
6	123,8	122,3	70° 21	0,9409	0,8853	0,0553	400 β						
7	127,0	125,5	72° 06	0,9513	0,9050	0,0566	400	144° 10	0,5864	0,0566	0,0367	0,002077	0,001347
										0,3461	0,7926	0,046090	0,149932

Mittel: $a = 4{,}076 \cdot 10^{-8}$ cm

von Mc Keehan ist $4{,}075 \cdot 10^{-8}$ cm, von Bain $4{,}08 \cdot 10^{-8}$ cm, welch letzterer Wert in guter Übereinstimmung mit dem meinen ($a = 4{,}080 \cdot 10^{-8}$ cm) steht.

Betreffs Ag sind folgende miteinander sehr gut übereinstimmende Werte für den Gitterparameter a publiziert worden: 4,076 Å.-E. [Gerlach[1])], 4,078 Å.-E. [Wilsey[2])] und 4,080 Å.-E. [Mc Keehan[3])]. Mein Wert ist $a = 4{,}076$ Å.-E.

Tabelle 4.

Cu (Kupfer).

Expositionszeit 90 Minuten. Eisenantikathode. Stäbchendicke = 1,6 mm.

Intensität	A (in cm gem.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l
2	4,30	23° 77	0,40307	0,1625	0,0812	110
2	4,64	25° 72	0,43397	0,1884	0,0628	111 β
9	5,10	28° 36	0,4750	0,2256	0,0752	111
2	5,30	29° 51	0,4926	0,2427	0,0607	200 β
9	5,93	33° 13	0,5465	0,2987	0,0747	200
2	7,82	43° 98	0,6944	0,4822	0,0603	220 β
9	8,83	49° 77	0,7635	0,5829	0,0729	220
3	9,60	54° 20	0,8111	0,6578	0,0598	311 β
10	11,19	63° 32	0,8935	0,7984	0,0726	311
6	12,09	68° 49	0,9304	0,8657	0,0721	222

Tabelle 5.

Korrektionstabelle für Cu.

2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
47° 54	0,73775	0,0812	0,0406	0,003297	0,001648
51° 44	0,78196	0,0628	0,2607	0,016372	0,067964
56° 72	0,8360	0,0752	0,2787	0,020958	0,077674
59° 02	0,8574	0,0607	0,2144	0,013014	0,045967
66° 26	0,9154	0,0747	0,2289	0,017099	0,052395
87° 96	0,9994	0,0603	0,1249	0,007531	0,015600
99° 54	0,9862	0,0729	0,1233	0,008989	0,015203
108° 40	0,9489	0,0598	0,0868	0,005161	0,007448
126° 64	0,8024	0,0726	0,0729	0,005293	0,005314
136° 98	0,6823	0,0721	0,0568	0,004095	0,003226

Es wird $D_\alpha = 0{,}07138$ und $D_\beta = 0{,}05838$.
Aus den α-Werten berechnet sich a zu $3{,}620 \cdot 10^{-8}$ cm.
Aus den β-Werten berechnet sich a zu $3{,}627 \cdot 10^{-8}$ cm.

1) H. Gerlach, Ztschr. f. Phys. 9. S. 184. 1922.
2) R. B. Wilsey, Phil. Mag. 46. S. 487. 1923.
3) Mc Keehan, Ph. Rev. 20. S. 424. 1922.

Tabelle 6.

Ni. Eisenantikathode. Präparatdicke = 1,1 mm.

Korrektionstabelle.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
3	47,2	46,1	26° 47	0,4457	0,1986	0,0662	111 β	52° 94	0,79800	0,0662	0,26600	0,017609	0,070756
8	52,4	51,3	29° 45	0,4917	0,2417	0,0806	111	58° 90	0,85627	0,0806	0,28542	0,023005	0,081453
2	54,6	53,5	30° 71	0,5107	0,2608	0,0652	200 β	61° 42	0,87815	0,0652	0,21954	0,014314	0,048180
8	60,9	59,8	34° 33	0,5640	0,3181	0,0795	200	68° 66	0,93144	0,0795	0,23286	0,018512	0,054242
2	81,1	80,0	45° 93	0,7185	0,5162	0 0645	220 β	91° 86	0,99947	0,0645	0,12493	0,008058	0,015600
8	91,8	90,7	52° 07	0,7888	0,6222	0,0778	220	104° 14	0,96970	0,0778	0,12121	0,009430	0,014689
3	99,9	98,8	56° 72	0,8360	0,6989	0,0635	311 β	113° 44	0,91748	0,0635	0,08341	0,005297	0,006956
1	105,8	104,7	60° 11	0,8670	0,7517	0,0626	222 β	120° 22	0,86410	0,0623	0,07201	0,004486	0,005184
10	117,4	116,3	66° 77	0,9189	0,8444	0,0768	311	133° 54	0,72489	0,0768	0,06589	0,005060	0,004343
6	128,5	127,4	73° 14	0,9570	0,9159	0,0763	222	146° 28	0,55513	0,0763	0,04626	0,003530	0,002143
									Σ_α	0,3910	0,75164	0,069537	0,156870
									Σ_β	0,3217	0,76589	0,049764	0,146676

a aus den α-Werten bestimmt = 3,519 Å.-E. $D_\alpha = 0,07558.$

a aus den β-Werten bestimmt = 3,525 Å.-E. $D_\beta = 0,06180.$

Die Würfelkante des flächenzentrierten kubischen Gitters bei *Kupfer* ist nach Bragg[1]) 3,61 Å.-E., nach Gerlach[2]) 3,634 Å.-E., nach Uspenski[3]) 3,66 Å.-E. und nach Bain[4]) 3,60 Å.-E. Mein Wert: 3,620 Å.-E.

Nickel.

Hull[5]) hat hier den größten Wert von a (= 3,54 Å.-E.). Bohlin[6]), der die Bestimmung nach einem etwas modifiziertem Verfahren von der Debye-Scherrerschen Methode gemacht hat, gibt den Wert 3,53 Å.-E. an. Mc Keehan[7]) fand $a = 3{,}510$ Å.-E. Zuletzt hat Wever[8]) sowohl magnetischen wie unmagnetischen Nickel röntgenographisch untersucht und dabei gefunden, daß β Ni identisch mit dem α Ni ist. Der Parameter wurde zu $3{,}519 \cdot 10^{-8}$ cm bestimmt. Der von mir berechnete Wert $a = 3{,}519$ Å.-E. ist also derselbe, den Wever gefunden hat und stimmt auch sehr gut mit dem Mc Keehanschen Wert überein.

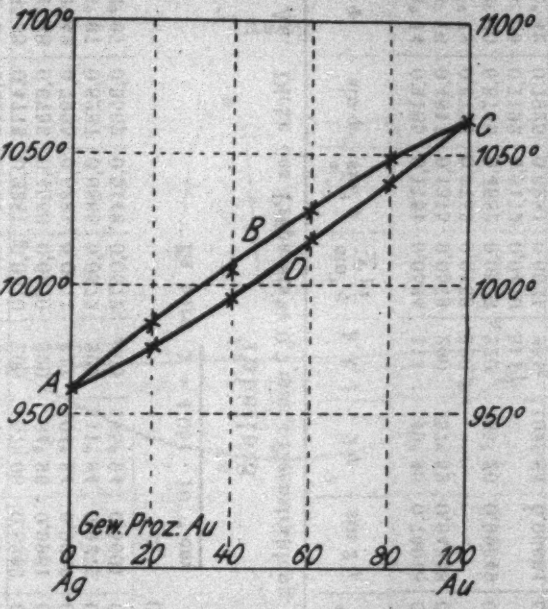
Die einzelnen Legierungsreihen.

AuAg.

Das Schmelzdiagramm dieses Systems ist von Heycock und Neville[9]), später von Roberts-Austen und Kirk-Rose[10]) samt von Raydt[11]) bearbeitet worden. Durch die Untersuchungen ist erwiesen worden, daß die Legierungen eine ununterbrochene Reihe von Mischkristallen bilden. Fig. 5 gibt das Zustandsdiagramm wieder. ABC ist die Kurve der beginnenden Erstarrung („liquidus"-Kurve), ADC ist die Kurve der beendigten Erstarrung („solidus"-Kurve). Die Struktur

1) W. H. Bragg, Phil. Mag. 28. S. 355. 1914.
2) W. Gerlach, Ph. Ztschr. 23. S. 114. 1922.
3) N. Uspenski, Verhandl. Röntgenol. Inst. Petrograd. 1922.
4) E. Bain, Trans. Amer. Inst. Min. and Met. Eng. 68. S. 641. 1923.
5) G. F. Hull, Ph. Rev. 17. S. 571. 1921.
6) H. Bohlin, Ann. d. Phys. 61. S. 421. 1920.
7) Mc Keehan, Ph. Rev. 21. S. 402. 1923.
8) F. Wever, Mitt. a. d. Kaiser Wilhelm-Inst. f. Eisenf. 3. H. 2. S. 17.
9) T. Heycock u. F. Neville, Philos. Trans. 189. S. 67. 1897.
10) Roberts-Austen u. Kirk-Rose, Chem. News 87. S. 2. 1903.
11) U. Raydt, Ztschr. f. anorg. Chem. 75. S. 58. 1912.

dieser Reihe ist früher von Mc Keehan[1]) untersucht worden. Er benutzte dabei die von Davey[2]) beschriebene Apparatur. Verwendet wurde die *K*-Strahlung des Molybdäns; der Filmradius war 20,36 cm und die Expositionszeiten wechselten zwischen 8—20 Stunden. Die Resultate sind in Fig. 6 gegeben. Es ist hier die Abhängigkeit der Gitterdimensionen von der Atomkonzentration graphisch dargestellt. Als Ordinaten



Zustandsdiagramm der Gold-Silber-Legierungen (nach Raydt).

Fig. 5.

sind die Gitterparameter aufgetragen, da die Abszissenachse als Konzentrationsachse dient. Die sehr eigentümliche Form der Kurve, in Fig. 6 gestrichelt, mit den hohen Werten von a bei 40, 60 und 70 Atom-Proz. Au, soll nach Mc Keehan eine Bestätigung für die Richtigkeit der Tammannschen Resistenzgrenzentheorie sein. Indessen ist eine Kurvenform wie diese von allen bisher untersuchten binären Systemen nur bei den AuAg-Legierungen nachgewiesen worden. In der Tat ist es

1) L. Mc Keehan, Phys. Rev. 21. S. 402. 1923.
2) H. Davey, Soc. of Am. Journal 5. S. 479. 1921.

Tabelle 7.

AuAg. 55,1 Proz. Au. Eisenantikathode. Stäbchendicke = 0,70 mm. Korrektionstabelle für die α-Linien.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h}$	h, k, l	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
6	43,0	42,3	24° 28	0,4112	0,1691	0,0564	111	48° 56	0,7497	0,0564	0,2499	0,014094	0,062450
4	50,4	49,7	28° 53	0,4776	0,2281	0,0570	200	57° 06	0,8392	0,0556	0,2098	0,011665	0,044016
5	74,7	74,0	42° 48	0,6753	0,4560	0,0570	220	84° 96	0,9961	0,0570	0,1245	0,007097	0,015500
6	92,0	91,3	52° 42	0,7925	0,6281	0,0571	311	104° 84	0,9666	0,0571	0,0879	0,005019	0,007726
5	98,2	97,5	55° 97	0,8287	0,6868	0,0572	222	111° 94	0,9276	0,0572	0,0773	0,004422	0,005975
2	127,8	127,1	72° 97	0,9562	0,9142	0,0572	400	145° 94	0,5601	0,0571	0,0350	0,001999	0,001225
									Σ_a	0,3404	0,7844	0,044296	0,136892

Es wird $a = 4{,}051 \cdot 10^{-8}$ cm.

Tabelle 8.

AuAg. 70,3 Proz. Au. Dicke des Präparats = 0,7 mm. Eisenstrahlung. Korrektionstabelle für die α-Werte.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	h, k, l	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
6	43,8	43,1	24° 74	0,4185	0,1751	0,0584	111	49° 48	0,76018	0,0584	0,23340	0,014799	0,054476
5	50,8	50,1	28° 76	0,4811	0,1315	0,0579	200	57° 52	0,84358	0,0579	0,21090	0,012211	0,044479
2	66,5	65,8	37° 78	0,6126	0,3753	0,0469	220 β						
6	74,9	74,2	42° 60	0,6769	0,4582	0,0573	220	85° 20	0,99649	0,0573	0,12456	0,007137	0,015525
3	80,8	80,1	44° 99	0,7192	0,5172	0,0470	311 β						
8	92,0	91,3	52° 42	0,7925	0,6281	0,0571	311	104° 84	0,96664	0,0571	0,08788	0,007723	0,007723
6	97,8	97,1	55° 75	0,8266	0,6833	0,0569	222	111° 50	0,93042	0,0569	0,07754	0,004412	0,006012
2	123,0	122,3	70° 21	0,9409	0,8853	0,0466	331 β						
2	126,0	125,9	72° 28	0,9526	0,9074	0,0567	400	144° 56	0,57985	0,0567	0,03623	0,002054	0,001313
2	131,5	130,8	75° 09	0,9663	0,9337	0,0467	420 β						
									Σ_a	0,3443	0,79051	0,045631	0,129528

Hieraus berechnet sich $D = 0{,}05636$.

Mittel: $a = 4{,}073 \cdot 10^{-8}$ cm.

sehr unwahrscheinlich, daß gerade dieses System von Legierungen eine Ausnahme bilden sollte, wenigstens kennt man keinen eigentlichen Grund dafür. Erstens haben ja die beiden Komponenten dieselbe Gitterstruktur, ihre Gitterdimensionen weichen auch sehr wenig voneinander ab, und zweitens stehen sie in chemischer Hinsicht einander sehr nahe. Es ist somit ein allmählicher Übergang von dem Raumgitter des reinen

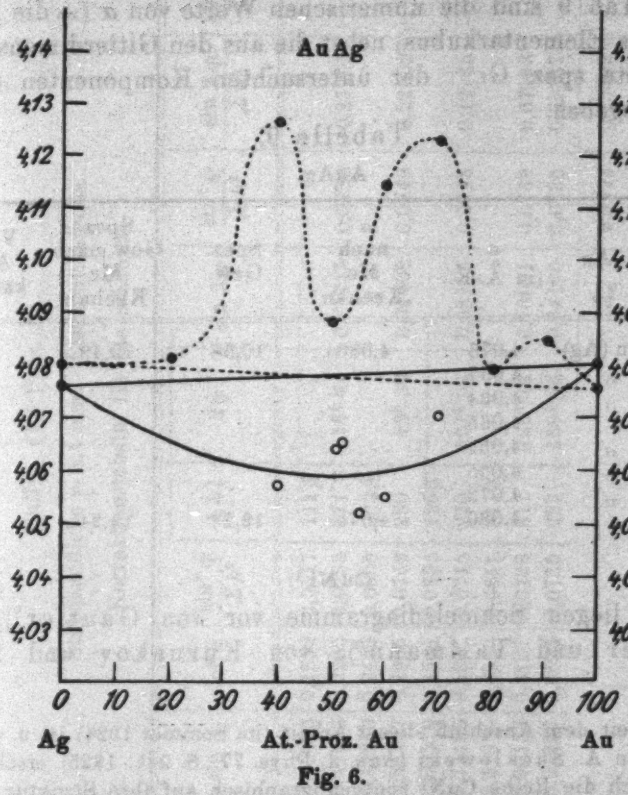


Fig. 6.

Goldes zu dem des reinen Silbers anzunehmen. Das Ergebnis meiner eigenen Untersuchung hat die Annahme von McKeehan keineswegs bestätigt. Dagegen habe ich eine Kurve gefunden, die sich mehr der gewöhnlichen Form nähert, wo also der Gitterparameter annähernd eine lineare Funktion von der Atomkonzentration ist und wie man sie früher z. B. von den PdAg-Legierungen kennt. Doch besteht auch hier die Tendenz zu einer dichteren Packung als es der rein linearen Abhängig-

keit entspricht (vgl. die gleichmäßig gezogene Kurve in Fig. 6). Streng genommen liegen wohl die aufgetragenen kleinen Kreise in Fig. 10 nicht auf einer konvergenten Linie (Kettenlinie); die Abweichungen sind aber nicht größer, als daß sie aus den Inhomogenitäten der Legierungen, die besonders bei dieser Reihe hervortreten, erklärt werden können. Es liegen keine Gründe vor, die Kurve auf andere Weise zu ziehen.

In Tab. 9 sind die numerischen Werte von a (= die Kantlänge des Elementarkubus) nebst die aus den Gitterdimensionen berechnete spez. Gew. der untersuchten Komponenten dieser Reihe gegeben.

Tabelle 9.

AuAg.

Atom-% Au	a (in Å.-E.)	a nach Mc Keehan	Spez. Gew.	Spez. Gew. nach Mc Keehan	Verw. Antikathode
0,0 % Au (Ag)	4,076	4,080	10,58	10,49	Fe
40,0 % „	4,057				Cu
50,5 % „	4,064				Fe
50,9 % „	4,065				Fe
55,1 % „	4,051				Fe
59,9 % „	4,055				Fe
70,3 % „	4,073				Fe
100,0 % „	4,080	4,075	19,28	19,24	Fe

CuNi.[1])

Es liegen Schmelzdiagramme vor von Gautier[2]), von Guertler und Tammann[3]), von Kurnakov und Zem-

1) Seit dem Abschluß dieser Arbeit (im Sommer 1924) ist u. a. eine Arbeit von A. Sacklowski (Ann. d. Phys. 77. S. 241. 1925) erschienen, worin auch die Reihe CuNi röntgenographisch auf ihre Struktur untersucht worden ist. Es wird hier konstatiert, daß die röntgenographischen Daten eine lückenlose Mischkristallreihe ergeben, indem nur flächenzentrierte kubische Gitter vorkommen, deren Gitterparameter dem sog. Vegardschen Additivgesetze folgen. Ich gebe hier die von Sacklowski gefundenen Längen der Elementarwürfel bei verschiedenen Konzentrationen an:

Atom-Proz. Ni	0	10	30	50	60	70	90	100
a in Å.-E. . . .	3,61	3,605	3,595	3,58	3,57	3,56	3,535	3,54

2) A. Gautier, Bull. Soc. d'Encour (5) 1. S. 1310. 1896.

3) W. Guertler u. G. Tammann, Ztschr. anorg. Chem. 52. S. 25. 1907.

Tabelle 10.

CuNi. 41,9 Proz. Ni.

Stäbchendicke = 1,1 mm. Eisenantikathode.

Korrektionstabelle für die α-Linien.

Intensität	A	A (korr.)	φ	$\sin\varphi$	$\sin^2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	hkl	2φ	$\sin 2\varphi$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\frac{\sin^2\varphi}{\Sigma h^2} \cdot \frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}$	$\left[\frac{\sin 2\varphi}{\Sigma h^2}\right]^2$
2	45,5	44,4	25° 49	0,43035	0,1852	0,0617	111 β						
7	50,6	49,5	28° 42	0,47593	0,2265	0,0755	111	56° 84	0,83715	0,0755	0,27905	0,021068	0,077897
1	52,6	51,5	29° 57	0,49849	0,2485	0,0609	200 β						
5	58,9	57,8	33° 18	0,54727	0,2995	0,0749	200	66° 36	0,91608	0,0749	0,22902	0,017154	0,052441
2	77,9	76,8	44° 09	0,69579	0,4841	0,0605	220 β						
5	89,1	88,0	50° 52	0,77185	0,5957	0,0745	220	101° 04	0,98116	0,0745	0,12265	0,009137	0,015042
4	97,0	95,9	55° 06	0,81975	0,6720	0,0611	311 β						
10	113,2	112,1	64° 36	0,90153	0,8127	0,0739	311	128° 72	0,78021	0,0739	0,07093	0,005242	0,005031
6	122,9	121,8	69° 93	0,93927	0,8823	0,0735	222	139° 86	0,64466	0,0735	0,05337	0,003948	0,002886
									Σ_a	0,3723	0,75502	0,056549	0,153297

Es wird $D_a = 0{,}07329$, woraus $a = 3{,}573 \cdot 10^{-8}$ cm.

cznuzny[1]) und von Tafel.[2]) Die Untersuchungen geben als Resultat, daß Kupfer und Nickel eine lückenlose Reihe von nichtmagnetisierbaren β-Mischkristallen bilden, welche sich bei der Abkühlung in eine Reihe magnetisierbarer α-Mischkristalle umwandelt.

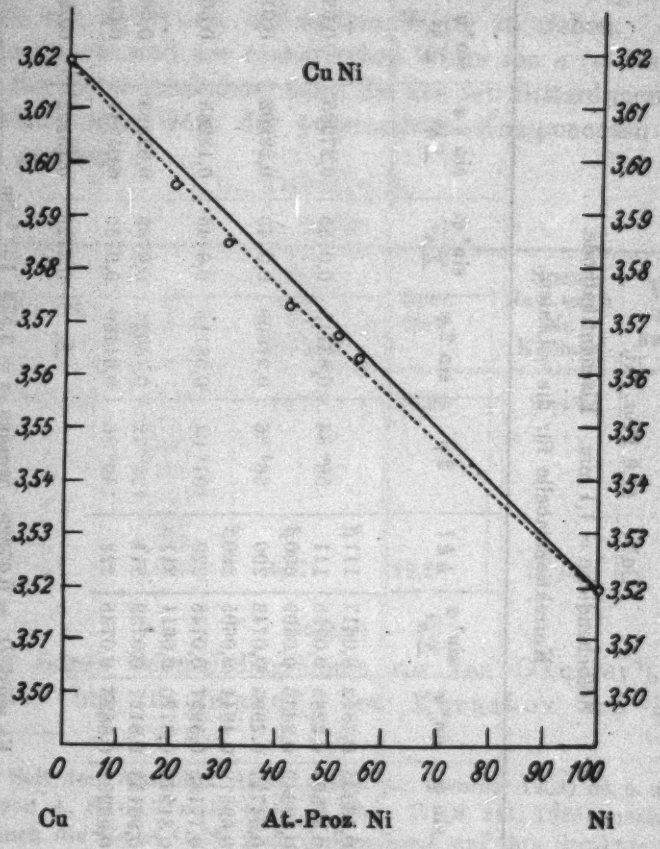


Fig. 9.

Die Struktur des Systems ist röntgenographisch von Bain[3]) untersucht worden. Er hat das ganze System hindurch nur

1) N. S. Kurnakov u. S. F. Zemcznuzny, Ztschr. anorg. Chem. 54. S. 151. 1907.

2) Tafel, Metallurgie 45. S. 348. 1908.

3) W. Bain, Trans. Amer. Inst. Min. and Metallurg. Eng. 68. S. 625. 1923.

flächenzentrierte Gittertypen konstatiert. Numerische Werte für die Gitterparameter fehlen leider ganz, statt dessen hat er die gegenseitigen Lagen der verschiedenen Reflexionslinien in den Diagrammen graphisch dargestellt.

Über die Änderung des Gitters mit der Konzentration macht er folgende Aussage: „The alteration in lattice size, as measured from pattern change step by step, is almost too slight to bee seen-yet the change is not quite linear, it is probably linear on an atomic per cent scale." Die Ergebnisse meiner eigenen Untersuchung gehen aus Fig. 9 und Tab. 11 hervor. Wie schon Bain gezeigt hat, kommen nur Gitter vom kubisch flächenzentrierten Typus vor; jedoch zeigt die Gitterkurve im Atomprozentdiagramm keinen vollkommen geradlinigen Verlauf, sondern hat mehr die Form einer schwach gekrümmten Kettenlinie (es kommt eine Kontraktion des Gitters vor).

Tabelle 11.

CuNi.

Atom-Proz. Ni	a (in Å.-E.)	Spez. Gew. (ber.)	Antikathode
0,0% Ni	3,620	8,909	Fe
20,0% „	3,596		Cu
30,2% „	3,585		Fe
41,9% „	3,573		Fe
50,9% „	3,568		Fe
55,1% „	3,563		Fe
100,0% „	3,519	8,952	Fe

Das spez. Gewicht des Nickels ist nach Mc Keehan 8,953 (aus $a = 3{,}510 \cdot 10^{-8}$ cm berechnet).

Über den Zusammenhang zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften der Legierungen.

In direkter Anknüpfung an die Strukturuntersuchungen und besonders wohl bei den Metallegierungen stellt sich eine Frage von allergrößter Wichtigkeit und Interesse heraus, nämlich: „Ist irgendwelcher Zusammenhang zwischen der inneren Struktur und den Eigenschaften der Legierungen zu erkennen." Diese Frage ist noch wenig erörtert worden, was wohl dem geringen Tatsachenmaterial, das bis jetzt vorliegt, zuzuschreiben ist.

Mit Hinsicht zu den physikalischen Eigenschaften nehmen die Legierungen, wie bekannt, eine bemerkenswerte Sonderstellung ein. Das elementare Leitvermögen mancher Legierungen ist somit bedeutend geringer als das der reinen Metalle, von denen sie aufgebaut sind und ändert sich auf eine ganz andere Weise mit der Temperatur.

Durch umfassende Untersuchungen (Matthiessen u. a.) ist festgestellt worden, daß die binären Legierungen bezüglich ihrer elektrischen Leitfähigkeit sich in zwei Gruppen einordnen lassen. Bei der einen ändert sich die Leitfähigkeit angenähert linear mit der in Volumprozenten der einen Komponente ausgedrückten Zusammensetzung, bei der anderen erleidet die spezifische Leitfähigkeit jedes der beiden Metalle schon durch geringe Mengen des anderen eine starke Erniedrigung. Der letztere Typus ist charakteristisch bei Legierungsreihen, wo ununterbrochene Mischkristallbildung vorkommt. Diese Gruppe ist die sowohl aus theoretischem als auch aus physikalisch-technischem Gesichtspunkte die interessanteste (hierher gehören u. a. auch die Legierungsreihen, deren Struktur in dieser Arbeit untersucht worden ist). Die übrigen physikalischen Eigenschaften wie Härte, thermoelektrische Kraft, Wärmeleitungsvermögen usw. verlaufen in derselben Weise wie die elektrische Leitfähigkeit. Für das System Gold–Silber macht schon Rudolfi[1]) folgende bemerkenswerte Aussage: „Die elektrische Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration ergibt die bekannte U-förmige Kurve. Auch in dem Härtediagramm der Gold- und Silberlegierungen, das von Kurnakow und Zemczuzny[2]) ausgearbeitet worden ist, ergibt sich für die Härte in Abhängigkeit von der Konzentration eine U-förmige Kurve, die allerdings weniger stark gekrümmt ist, als die Leitfähigkeitskurve. Aus dem Diagramm der thermoelektrischen Messungen dieses Systems ersieht man, daß die thermoelektrische Kraftkurve ganz analog der elektrischen Leitfähigkeitskurve ist. Vergleicht man somit die Härte-, elektrische Leitfähigkeits- und die thermoelektrische Kurve miteinander, so erkennt man,

1) E. Rudolfi, Ztschr. f. anorg. Chem. 65. S. 65. 1910.

2) N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuzny, Ztschr. f. anorg. Chem. 60. S. 1. 1908.

daß die Zunahme der Härte, des elektrischen Widerstandes und der thermoelektrischen Kurve eng miteinander verknüpft sein müssen. — Theoretisch ist der Zusammenhang zwischen diesen drei Eigenschaften der Legierungen bis jetzt noch nicht geklärt; daß ein solcher vorhanden ist, ist wohl zweifellos."

Nach der klassischen Elektronentheorie, wie sie ihre Gestaltung durch Lorentz u. a. erhalten hat, befindet sich im Innern der Metalle eine große Menge freier Elektronen, die sich mit großen Geschwindigkeiten in allen möglichen Richtungen bewegen. Sie erfüllen hier die Poren des festen Gerüstes, das von den ungeladenen Atomen und den positiv geladenen Restatomen des metallischen Leiters gebildet ist. Wegen der Kräfte, womit die Elektronen aufeinander und auch von seiten der Metallatome Einwirkung erleiden, werden die Bewegungsrichtungen und Geschwindigkeiten der Elektronen beständig verändert. In einem homogenen Metallstück, das überall dieselbe Temperatur hat, und das von äußeren Kräften keine Beeinflussung erleidet, ist die Geschwindigkeit der Elektronen im Mittel dieselbe in allen Richtungen. Legt man aber an die Enden des Metallstückes eine Potentialdifferenz an, so wird die Bewegung der Elektronen verändert, indem die Laufbahnen der einfachen Elektronen in die Richtung der Kraft Einwirkung erleiden. Es laufen jetzt durch ein Flächenelement im Laufe einer Zeiteinheit mehr Elektronen in der einen als in der entgegengesetzten Richtung, und zwar, da die Elektronen negative Ladung tragen, also dem Feld entgegenlaufen, mehr Elektronen in der dem Feld entgegengesetzten Richtung. Es kommt somit ein elektrischer Strom im Metall zustande. Ist die Temperatur innerhalb des Metalles nicht dieselbe, so werden die Geschwindigkeiten der Elektronen größer an Orten wo die Temperatur höher ist und es findet eine Wanderung von schnellen Elektronen in die Richtung der höheren zur niedrigen Temperatur statt, und von langsamen den entgegengesetzten Weg. Eine Temperaturdifferenz gibt somit auch Anleitung zu einem elektrischen Strom, weil aber die bewegten Elektronen immer kinetische Energie besitzen, entsteht zudem bei den Elektronenströmungen eine Energieströmung (Wärmestrom).

Bei der theoretischen Behandlung der Elektronentheorie geht man von der Annahme aus, daß die Kräfte, die zwischen

den Metallatomen und den Elektronen wirken, außerordentlich stark mit dem Abstand variieren (mit einer Potenz des Abstandes). Schon geringe Veränderungen im Atomabstande (Gitterparameter) wirken somit beträchtlich auf das elektrische Leitvermögen ein.

Bei den Metall-Legierungen hat man, um speziell die Leitfähigkeitskurve erklären zu können, besondere Theorien [Lorenz[1]), Ostwald[2]), Rayleigh[3]) und Liebenow[4])] aufgestellt, nach welchen die Legierungen nicht ganz homogen sind, sondern aus kleinen Kristallen von den Metallkomponenten aufgebaut sein sollten. Die Strukturuntersuchungen haben indessen diese Theorien nicht bestätigt.

Für die Annahme, daß die Kräfte zwischen die Metallatome und die Elektronen sich umgekehrt wie die $n$te Potenz des Abstandes verhalten, gilt für das Verhältnis ($\varkappa$) zwischen die Leitungsvermögen für Wärme (γ) und Elektrizität (σ)[5]):

$$\varkappa = \frac{\gamma}{\sigma} = \frac{2n}{n-1} \cdot \frac{k^2}{\varepsilon^2} \cdot T,$$

wo k und ε (Ladung des Elektrons) Konstante sind. T ist die absolute Temperatur.

Bei reinen Metallen ist hier $n = \infty$ zu setzen, was

$$\varkappa = 2 \cdot \frac{k^2}{\varepsilon^2} \cdot T,$$

den Lorenzschen Wert für $\varkappa$ gibt. (Drude hat statt dessen: $\frac{9}{4} \frac{k^2}{\varepsilon^2} \cdot T$, ein Wert, der sehr wenig von dem Lorenzschen abweicht.)

Diese fundamentale Gleichung enthält das Gesetz von Wiedemann-Franz: „Das Verhältnis der Leitfähigkeiten für Wärme und Elektrizität hat bei allen Metallen denselben Wert — und ist der absoluten Temperatur proportional“ (Gesetz von Lorenz).

Bei den Legierungen dagegen ist das Wiedemann-

1) L. Lorenz, Wied. Ann. 13. S. 600. 1881.
2) W. Ostwald, Ztschr. f. phys. Chem. 11. S. 520. 1893.
3) Lord Rayleigh, Nature 54. S. 153. 1896.
4) C. Liebenow, Ztschr. f. Elektrochem. 4. S. 201. 1897.
5) N. Bohr, Studier over metallernes elektrontheorie (Diss.), Kopenhagen 1911.

Franzsche Gesetz nur annähernd erfüllt. Nach Schulze[1]), der u. a. die Reihen PdAg und PdAu untersucht hat, erfolgen bei allen Mischkristallreihen die Abweichungen stets in demselben Sinn, daß nämlich die Wärmeleitfähigkeit nicht in demselben Grade verringert wird wie die elektrische Leitfähigkeit, so daß also der Quotient $\frac{\text{Wärmeleitfähigkeit}}{\text{elektr. Leitfähigkeit}}$ von dem für die reinen Metalle gültigen Wert mit steigendem Zusatz des anderen Metalles bis zu einem Maximum wächst. Besonders stark ist diese Zunahme bei den Palladium-Silberlegierungen.

Ein Diagramm für das Verhältnis $\varkappa = \frac{\gamma}{\sigma}$ in Abhängigkeit von der Konzentration der Legierungen würde denselben Kurventypus aufweisen, wie früher für die elektrische Leitfähigkeit, thermoelektrische Kurve, Härte usw. gefunden ist.

Vergleichen wir bei den bisher untersuchten lückenlosen Mischkristallreihen binärer Metallegierungen die Kurven für z. B. elektrische Leitfähigkeit, thermoelektrische Kraft, Wärmeleitfähigkeit und Härte, mit den Gitterkurven derselben Legierungen werden wir eine auffallende Ähnlichkeit finden. Sowohl bei den AuAg- als auch bei den CuNi-Legierungen haben wir ja eine Kontraktion des Gitters konstatiert, welche sich im Diagramme, wo der Gitterparameter in Abhängigkeit von der Atomkonzentration angegeben ist, als eine mehr oder minder ausgeprägte U-förmige Kurve kennzeichnet. In einer früheren Arbeit[2]) habe ich zusammen mit Sedström u. a. die Struktur der Reihe PdAu untersucht. Auch hier zeigt sich dieselbe Kontraktion wie sie schon damals bei den PdAg- und AuCu-Legierungen bekannt war.[3])[4]) Diese Kontraktion des Gitters deutet zweifellos auf einen bedeutenden Zuwachs der Feldkräfte im Innern der Legierungen, was wiederum als eine Folge von den Hinzukommen der fremden Atome anzusehen ist. Nehmen wir jetzt an, daß auch in den Metallegierungen analoge Verhältnisse wie für die reinen Metalle nach der Elektronentheorie herrschen, erklärt sich durch das Vorhanden-

1) F. Schulze, Ph. Ztschr. 12. S. 1028. 1911.
2) S. Holgersson u. E. Sedström, Ann. d. Phys. 75. S. 143. 1924.
3) Phys. Rev. 20. S. 424. 1922.
4) E. Bain, Chem. Met. Eng. 28. S. 21. 1923; vgl. auch: Wyckoff, The Structure of Crystals, S. 260. New York 1924.

sein der größeren Kraftfelder die so charakteristische geringere elektrische Leitfähigkeit als eine Folge von den größeren Widerstand gegen die Bewegungen der Elektronen. Nun wirken aber auch diese Kraftfelder stärker auf die langsamen als auf die schnellen Elektronen ein, was zur Folge hat, daß die Wärmeleitung in relativ geringerem Grade als die Elektrizitätsleitung herabgesetzt wird (vgl. S. 53, die Untersuchungen von Schulze). Auch der Temperaturkoeffizient der elektrischen Leitfähigkeit ist größer zu erwarten in den Legierungen wie in reinen Metallen.[1]) Zuletzt läßt sich auch die Zunahme der Härte als eine Folge von der stärkeren Atomkräfte und der damit bedingten dichteren Packung des Gitters erklären.

Anmerkung. Es darf hier erwähnt werden, daß Versuche von Kamerlingh-Onnes[2]) ergeben haben, daß der Widerstand der Metalle bei sehr tiefen Temperaturen, die in der Nähe von dem absoluten Nullpunkt liegen, praktisch gleich Null ist. In diesen tiefen Temperaturgebieten verliert auch das Wiedemann-Franzsche Gesetz seine Gültigkeit, wie es Lees[3]) und Meissner[4]) erwiesen haben. Um diesen Verhältnissen eine Klärung zu geben, sind spezielle Theorien u. a. von Wien[5]), Lindemann[6]) und Haber[7]) ausgearbeitet worden. Wien nimmt an, daß die Elektronen am Wärmegleichgewicht nicht teilnehmen, sondern eine von der Temperatur unabhängige Geschwindigkeit besitzen. Nach Lindemann und auch Haber bilden auch die Elektronen in einem Metalle ein Gitter und die Elektrizitätsleitung kommt hier dadurch zustande, daß dieses Elektronengitter sich als nahezu starres Ganzes gegen das Atomgitter verschiebt und so durch das Metall wandert.

1) Siehe weiter hierüber N. Bohr, Studier over metallernes elektrontheorie (Diss.), Kopenhagen 1911.
2) Kamerlingh-Onnes, Leiden Communicat 119. S. 22. 1911.
3) C. Lees, Phil. Trans. 208. S. 381. 1908.
4) W. Meissner, Ann. d. Phys. 47. S. 1001. 1915.
5) W. Wien, Berl. Ber. S. 184. 1913.
6) F. Lindemann, Phil. Mag. 29. S. 127. 1915.
7) F. Haber, Berl. Akad. Ber. S. 506. 1919.

(Eingegangen 14. Dezember 1925.)

3. *Theorie der Lichtemission nach dem Modell von Rutherford-Bohr; von J. Palacios.*[1]

Erster Teil.

I. Die Theorie von Bohr geht nicht auf den Mechanismus der Aussendung strahlender Energie ein, sondern betrachtet allein den Zustand des Atoms vor und nach dem Vorgang der Emission und sagt weder etwas über seine Dauer noch darüber aus, ob der ausgesandte Wellenzug gedämpft ist oder nicht. Die gewöhnlichen spektroskopischen Beobachtungen können uns nur wenig Kenntnis davon verschaffen, was in dem lichtaussendenden Atom vor sich geht, da sie sich auf die schon gebildete Strahlung beschränken, die sich im Äther ausbreitet und von einer großen Zahl von Atomen herrührt. Es ist erforderlich auf die Experimente zurückzukommen, welche die Wellen sozusagen im Moment ihrer Entstehung erfassen. In dieser Hinsicht sind mehr oder weniger nützlich alle Messungen der Abklingungszeit des Leuchtens und besonders die Versuche von Wien[2] an Kanalstrahlen.

Wien erzeugt Kanalstrahlen, die, nachdem sie die Kathode durchsetzt haben, durch einen engen Spalt gehen und dann in einen Raum eintreten, in welchem durch parallel geschaltete Diffusionspumpen ein so niedriger Druck aufrecht erhalten wird, daß die Atome der Kanalstrahlen keine merklichen Zusammenstöße mehr erleiden. Die Atome sind vor dem Durchgang durch den Spalt teilweise zum Leuchten erregt, so daß sich ein stationärer Zustand herausgebildet hat, und nach dem Eintritt in das hohe Vakuum leuchten sie, ohne daß neue Anregungen erfolgen, weiter bis alle Elektronen sich nach der innersten Bahn zurückbegeben haben. So erhält man in dem hohen Vakuum noch einen leuchtenden Strahl auf etwas über

1) Teilweise veröffentlicht in den Anales de la Sociedad Española de Fisica y Quimica 23. S. 259. 1925.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919; 66. S. 229. 1920.

1 cm Länge bei Wasserstoffstrahlen. Dieser Strahl wird an Stelle des Spalts in einem Spektrographen abgebildet, so daß auf der photographischen Platte für jede Spektrallinie ein getrenntes Bild des Strahls entsteht. Durch eine besondere Anordnung wird ein Vergleichsspektrum aufgenommen, dessen Linien auf ihrer Länge eine nach der Exponentialfunktion abnehmende Intensität haben, so daß es möglich ist, die Abnahme der Intensität des Kanalstrahls mit der Entfernung vom Spalt für jede Linie zu bestimmen. Das Ergebnis der Beobachtungen ist, daß, abgesehen von den dem Spalt unmittelbar benachbarten Teilen des Strahls die Lichtintensität für die einzelnen Spektrallinien nach der Exponentialfunktion abnimmt. Es hat daher den Anschein, als ob sich bei der Emission ein gedämpfter Wellenzug ausbildet. Indessen ist der beobachtete Vorgang tatsächlich sehr verwickelt. Das, was unmittelbar gemessen wird, ist nicht die Dämpfung eines von einem einzelnen Atom ausgesandten Wellenzuges, sondern das Ergebnis von Vorgängen, bei denen zusammenkommen erstens die Zahl der Wasserstoffatome, die beim Verlassen der Kapillare ihr Elektron in einer bestimmten Bahn haben, dann die Verweilzeit in dieser Bahn, die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron von der Bahn in eine bestimmte andere übergeht usw.

Mie[1]) hat eine Theorie der Vorgänge gegeben unter der Annahme, daß der durch den Übergang eines Elektrons ausgesandte Wellenzug nach einem vorläufig unbestimmten Gesetz gedämpft ist und daß die Zahl der Atome, die in einem gegebenen Augenblick zu strahlen beginnen, proportional der Zahl der erregten Atome ist. Auf diese Weise kann er die exponentielle Abnahme des Leuchtens erklären und auch die Abweichungen in der unmittelbaren Nachbarschaft des Spalts. Indessen ist die Darstellung Mies nur qualitativ und sie hat den Nachteil, daß nur die Elektronenübergänge berücksichtigt werden, die gerade die betrachtete Spektrallinie hervorbringen, während alle andern außer Betracht bleiben.

Wir wollen jetzt eine neue Theorie vortragen, welche die Ergebnisse von Wien zu erklären gestattet auf Grund einer von den Mieschen Vorstellungen verschiedenen Hypothese.

---

1) G. Mie, Ann. d. Phys. 66. S. 237. 1921.

II. Wir nennen die Dauer der Lichtaussendung k, die Zeit, welche verstreicht von dem Beginn bis zum Ende der Erzeugung strahlender Energie und von dem Übergang eines Elektrons verursacht wurde. Diese Zeit mißt auch die Dauer des Vorübergangs des Wellenzugs an einem ruhenden Beobachter.

Außerdem haben wir zu unterscheiden die Dauer des Elektronenübergangs. Diese Übergangsdauer kann naturgemäß viel kleiner sein wie die Emissionsdauer, ähnlich wie der gegen eine Glocke geführte Schlag viel kürzere Zeit dauert als die Aussendung der Schallwellen.

Wir stellen jetzt folgende Hypothesen auf:

1. Wenn ein Elektron von einer Bahn zur andern übergeht, so wird ein Wellenzug erzeugt, der *nicht* gedämpft ist.

2. Die Elektronen verweilen einige Zeit in stationären Bahnen und ihr Übergang in innere Bahnen vollzieht sich nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit.

Aus der ersten Annahme kann man eine interessante Folgerung ziehen.

Sei ε die Energie *einer* Welle des endlichen Wellenzugs und n ihre Anzahl. Wir haben dann nach Bohr

$$n\varepsilon = h\nu ,$$

Ist nun k die Emissionsdauer, so ist

$$n = k\nu , \tag{1}$$

also

$$k\varepsilon = h . \tag{2}$$

Die Emissionsdauer hat hiernach eine bestimmte Größe

$$k = \frac{h}{\varepsilon} . \tag{3}$$

Aus der Tatsache, daß man Interferenzen bei einem Gangunterschied von einer Million Wellen haben kann, leiten wir ab, daß für H_α die Emissionsdauer größer ist als $3{,}3 \cdot 10^{-9}$ Sek.

III. Vor dem Spalt herrscht ein stationärer Zustand, d. h. es gehen in einer bestimmten Zeit ebenso viele Elektronen in eine bestimmte Bahn hinein wie aus ihr heraus.

Die Zahlen $\bar{N}_1, \bar{N}_2, \bar{N}_3 \ldots \bar{N}_n$ der Atome, die ein Elektron in der 1., 2., 3. . . . $n$ten Bahn tragen, sind konstant. Nach dem Verlassen des Spalts werden keine Elektronen mehr nach

den äußeren Bahnen getrieben, sondern alle gehen nach den inneren Bahnen bis sie in der innersten enden.

Die Zahlen N sind nicht mehr konstant und nach der zweiten Hypothese ist während der Zeit dt

$$dN_i = -\alpha_i N_i dt. \tag{4}$$

Würden aus der $i$ten Bahn nur Elektronen herausgehen, so wäre

$$N_i = \bar{N}_i e^{-\alpha_i t}, \tag{5}$$

da $N = \bar{N}_i$ für $t = 0$ sein soll. Je kleiner α_i ist, um so stabiler ist die Bahn.

$$\tau_i = \frac{1}{\alpha_i} \tag{6}$$

können wir die *Verweilzeit* nennen.

Anstatt der Zeit können wir zweckmäßiger die Entfernung vom Spalt x einführen und die Geschwindigkeit v der Kanalstrahlen:

$$x = vt, \tag{7}$$

$$\frac{\alpha_i}{v} = \gamma_i, \tag{8}$$

$$N_i = \bar{N}_i e^{-\gamma_i x}. \tag{9}$$

Ebenso können wir anstatt k setzen

$$\delta = vk, \tag{10}$$

und für die Dauer des Übergangs k' setzen wir

$$\delta' = vk'.$$

IV. Wir wollen jetzt die Zahl der Atome N_i berechnen, welche durch den Querschnitt des Kanalstrahls in der Entfernung x vom Nullpunkt (Ort des Spalts) gehen und ihr Elektron in die Bahn i bringen. In dem allgemeinsten Fall setzt sich die Änderung von N_i in der Zeit dt zusammen aus zwei Teilen:

1. aus einer Verminderung, die hervorgebracht wird durch die Übergänge, die in der Bahn i beginnen und in weiter innen liegenden Bahnen enden, und

2. aus einer Vermehrung, die von Übergängen herrührt, die in äußeren Bahnen beginnen und in der Bahn i enden. Für die Durchführung der Rechnung muß man beachten, daß ein Übergang da endet, wenn das Atom in der Entfernung x

sich befindet, in der Entfernung $x - \delta'_{j,i}$ begonnen hat, wo $\delta'_{j,i}$ der Weg $v\,k'_{j,i}$ ist, den das Elektron durchläuft, während der Übergang von der Bahn j bis zur Bahn i stattfindet.

Man hat also

$$dN_i = -\gamma_i N_i\,dx + \sum_{j=i+1}^{u} P_{ji}\gamma_j \overset{*}{N}_j\,dx\,. \tag{11}$$

Hier bezeichnet $P_{j,i}$ die Wahrscheinlichkeit, daß ein in der Bahn j beginnender Übergang in der Bahn i endet. Der Stern (*) deutet an, daß der Wert $\overset{*}{N}_j$ dem Punkt $x - \delta_{j,i}$ entspricht.

(11) ist ein System von Differentialgleichungen mit den Nebenbedingungen

$$\text{für } x = 0\,, \quad N_i = \bar{N}_i\,, \quad dN_u = -\gamma_u N_u\,dx\,. \tag{12}$$

Die erste dieser Gleichungen bedeutet, daß bei $x = 0$ der stationäre Zustand beginnt und die zweite, daß die Bahn u keine Elektronen mehr von äußeren Bahnen empfängt.

Das Integral der letzten Gleichung ist

$$N_u = \bar{N}_u e^{-\gamma_u x}\,.$$

Setzt man diese in die nächste Gleichung ein, so lassen sich alle Gleichungen nacheinander integrieren und wir erhalten

$$N_i = B_i e^{-\gamma_i x} + \sum_{l=i+1}^{u} A_{l,i}\,e^{-\gamma_l x}\,, \tag{13}$$

wobei

$$\begin{cases} A_{li} = \dfrac{1}{\gamma_i - \gamma_l}\left\{P_{li}\gamma_i B_i e^{\gamma_i \delta'_{li}} + \displaystyle\sum_{m=i+1}^{l-1} P_{mi}\gamma_m A_{lm} e^{\gamma_l \delta'_{mi}}\right\}, \\ B_i = \bar{N}_i - \displaystyle\sum_{m=i+1}^{u} A_{mi} \end{cases} \tag{14}$$

sind. Dabei ist $A_{ml} = 0$ wenn $m \gtrless l$.

V. Nach der ersten Hypothese haben alle Wellen, die durch Übergänge zwischen gleichen Bahnen entstehen, gleiche Energie ε. Die Intensität der Strahlung ist daher proportional der Zahl der Übergänge gleicher Art.

Ferner ist δ die Strecke, die das Atom zurücklegt, während der Wellenzug ausgestrahlt wird.

Wir müssen nun zwei Fälle unterscheiden. Im ersten Fall:

$x < \delta$,

Das Aussenden des Wellenzugs beginnt bei $\delta - x$ jenseits des Spalts. Auf der Strecke $\delta - x$ herrscht daher noch der stationäre Zustand, während auf der Strecke von 0 bis x im hohen Vakuum Abklingen erfolgt. Wir haben also für die Intensität

$$(15)\quad \begin{cases} x < \delta, \quad J_{ip} = \int_0^{\delta - x} \gamma_i P_{ip} \bar{N}_i \, d\xi + \int_0^{x} \gamma_i P_{ip} N_i \, dx \\ \qquad = \gamma_i P_{ip} \bar{N}_i (\delta - x) + P_{ip} \left\{ B_i (1 - e^{-\gamma_i x}) \right. \\ \qquad \left. + \gamma_i \sum_{i=i+1}^{u} \frac{A_{ii}}{\gamma_i} (1 - e^{-\gamma_i x}) \right\}. \end{cases}$$

Im zweiten Fall $x > \delta$

beginnt das Aussenden erst im Abstand $x - \delta$ diesseits des Spalts, das heißt, schon im hohen Vakuum:

$$(16)\quad \begin{cases} x > \delta, \\ J_{ip} = \int_{x-\delta}^{x} \gamma_i P_{ip} N_i \, dx \\ \qquad = P_{ip} \left\{ B_i (e^{\gamma_i \delta} - 1) e^{-\gamma_i x} + \gamma_i \sum_{i=i+1}^{u} \frac{A_{ii}}{\gamma_i} (e^{\gamma_i \delta} - 1) e^{-\gamma_i x} \right\}. \end{cases}$$

Die Intensitätskurve wird hiernach durch zwei Funktionen ausgedrückt die für $x = \delta$ ineinander übergehen.

VI. Wir wollen nun die Theorie auf den einfachsten Fall anwenden. Es ist das der Fall, wenn der Übergang in einer Bahn i beginnt, welche keine Elektronen aus äußeren Bahnen erhält.

Man kann erwarten, daß dies der Fall sei bei der Linie H_γ, denn keine der bekannten Wasserstoffserien wird erregt durch Übergänge, die in der vierten Bahn enden.

In diesem Fall ist $P_{ii} = 0$ und $A_{ii} = 0$.

Die Gleichungen (15) und (16) werden dann

$$(17)\quad x < \delta \quad J_{ip} = \gamma_i P_{ip} \bar{N}_i (\delta - x) + P_{ip} \bar{N}_i (1 - e^{-\gamma_i x}),$$

$$(18)\quad x > \delta \quad J_{ip} = P_{ip} \bar{N}_i (e^{\gamma_i \delta} - 1) e^{-\gamma_i x},$$

oder bei Weglassung eines konstanten Faktors

(19) $x < \delta \qquad J_{i,p} = \frac{\gamma_i}{e^{\gamma_i \delta} - 1}(\delta - x) + \frac{1}{e^{\gamma_i \delta} - 1}(1 - e^{-\gamma_i x}),$

(20) $x > \delta \qquad J_{i,p} = e^{-\gamma_i x}.$

Wir haben also für $x > \delta$ eine Exponentialfunktion, während man zwischen $x = 0$ und $x = \delta$ eine Funktion hat, die von der Exponentialfunktion abweicht.

Für $x = 0$ ist wie bei Mie $\frac{d J_{i,p}}{d x} = 0$, $J_{i,p}$ hat dort ein Maximum. Die Funktionen sind vollständig durch die beiden Parameter δ und γ_i bestimmt. Setzen wir $\gamma_i = 1{,}38$, $\delta = 0{,}5$ cm, so erhalten wir die Kurve Fig. 1. Die ausgezogene Linie ist die theoretische Kurve, die Punkte ⊙ sind die aus den Be-

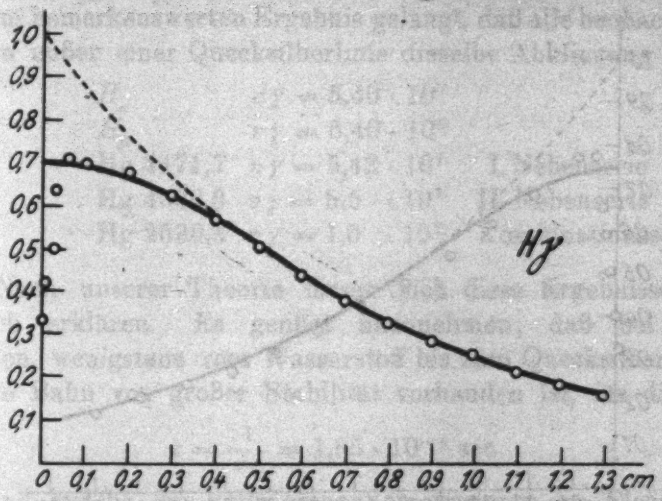


Fig. 1.

obachtungen von W. Wien abgeleiteten, die gestrichelte Kurve ist die Kurve $e^{-1{,}38x}$. Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend.

VII. Wenn man dieselbe Formel auf die Linie $H\beta$ anwendet, so findet man, daß in dem Gebiet $x < \delta$ die theoretische Kurve erheblich unter der experimentell gefundenen verläuft. Dieser Mangel an Übereinstimmung kann uns nicht überraschen, weil die Linie $H\beta$ durch Übergänge erzeugt wird, die in der Bahn 4 beginnen, und in diese fallen alle Elektronen, die die ultrarote Serie von Brackett erzeugen. Man muß daher die allgemeineren Formeln (15) und (16) anwenden. Wir erhalten in diesem Falle

$$x < \delta \qquad J_{4,2} = \gamma_4 P_{4,2}(A_{5,4} + B_4)(\delta - x) + P_{4,2}\left\{ B_4 (1 - e^{-\gamma_4 x}) + \frac{\gamma_4}{\gamma_5} A_{5,4}(1 - e^{-\gamma_5 x}) \right\},$$

$$x > \delta \qquad J_{4,2} = P_{4,2}\left\{ B_4 (e^{\gamma_4 \delta} - 1) e^{-\gamma_4 x} + \frac{\gamma_4}{\gamma_5} A_{5,4}(e^{\gamma_5 \delta} - 1) e^{-\gamma_5 x} \right\}.$$

Da nun für $x > \delta$ die Kurve eine reine Exponentialfunktion sein soll, muß entweder $\gamma_4 = \gamma_5$ oder $\gamma_4 \gg \gamma_5$ sein. Im ersteren Fall ist, wenn wir $J_{4,2}$ mit (20) durch Hinzufügen eines konstanten Faktors in Übereinstimmung bringen

$$J_{4,2} = \frac{\gamma_4 \delta}{e^{\gamma_4 \delta} - 1} \quad \text{für } x = 0.$$

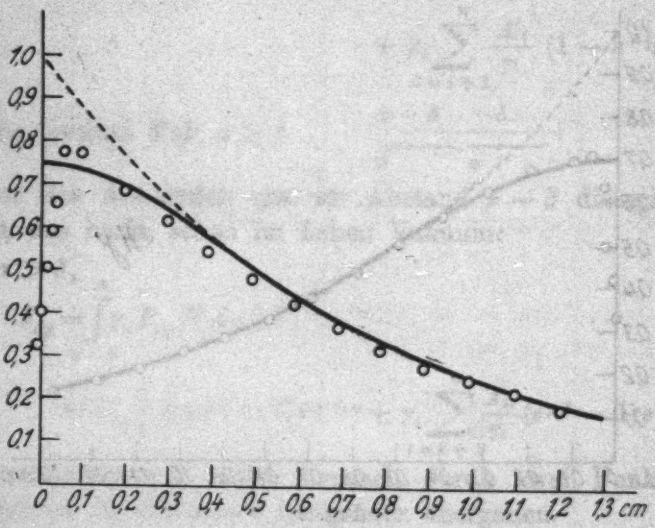


Fig. 2.

Da jetzt $\gamma_4 = 1{,}38 = \gamma_i$ sein soll, so würde $J_{4,2}$ mit (19) übereinstimmen; da es aber nach der experimentellen Kurve höher liegen soll, so muß $\gamma_4 \gg \gamma_5$ sein.

Wir erhalten eine Kurve, welche sich der experimentell gefundenen ganz gut anschließt, wenn wir setzen

$$\gamma_5 = 1{,}38; \quad \delta = 0{,}5; \quad \gamma_4 = 10; \quad A = 0{,}139; \quad B = 0{,}011.$$

Die ausgezogene Linie ist die theoretische Kurve, ⊙ die beobachteten Werte, die punktierte Linie ist die Kurve $e^{-1{,}38\,x}$ (Fig. 2).

Wenn die Kurven auch nicht so gut übereinstimmen wie im Falle von $H\gamma$, so muß hier beachtet werden, daß außer den betrachteten noch andere Übergänge mitspielen können.

Wenn die Beobachtungen ergeben, daß γ_4 erheblich größer als γ_5 ist, so bedeutet diese Tatsache, daß die Bahn 5 viel stabiler ist als 4. Die Elektronen, die dieser Bahn den Übergang beginnen, halten sich nur ganz kurze Zeit in ihr auf und haben daher dieselbe Dämpfung, als wenn sie in der Bahn 5 begonnen hätten. Die Bahn 4 reicht ihre Elektronen sogleich weiter, sobald sie sie von der Bahn 5 empfängt.

VIII. Neuerdings hat Wien[1]) seine Messungen auf einige Linien des Heliums und des Quecksilbers ausgedehnt. Er ist zu dem bemerkenswerten Ergebnis gelangt, daß alle beobachteten Linien außer einer Quecksilberlinie dieselbe Abklingung haben.

H_α	$v\gamma = 5{,}40 \cdot 10^7$	
H_β	$v\gamma = 5{,}40 \cdot 10^7$	
He 4471,7	$v\gamma = 5{,}42 \cdot 10^7$	I. Nebenserie
Hg 4538,3	$v\gamma = 5{,}5 \cdot 10^7$	II. Nebenserie
Hg 2536,5	$v\gamma = 1{,}0 \cdot 10^7$	Kombinationsserie

Nach unserer Theorie lassen sich diese Ergebnisse sehr einfach erklären. Es genügt anzunehmen, daß bei allen Atomen, wenigstens vom Wasserstoff bis zum Quecksilber, eine äußere Bahn von großer Stabilität vorhanden ist, für die

$$\tau = \frac{1}{v\gamma} = 1{,}85 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

ist, und welche die Rolle eines Vorratsraums der Elektronen hat. Diese fallen in innere Bahnen und rufen die Aussendung verschiedener Spektrallinien hervor. Die inneren Bahnen haben eine viel kleinere Stabilität als die Vorratsbahn und verlieren ihre Elektronen in dem Maße, wie sie sie gewinnen. Man mißt daher in den Kanalstrahlen immer die Stabilität der Vorratsbahn. Diese Vorratsbahn bleibt nahe unverändert bis zum Quecksilber. Es folgt also, daß es die siebente Bahn oder eine noch weiter außen liegende sein muß. Außerdem wird die Tatsache, daß ihre Stabilität nicht beeinflußt wird trotz der zunehmenden Verwickelung des Atombaus, beweisen, daß

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 73. S. 483. 1924.

die Bahn eine nicht eindringende ist. Bei der großen Stabilität der Vorratsbahn muß diese in einem gegebenen Augenblick und in einer großen Zahl der Atome fast alle Elektronen der erregten Atome enthalten. Um die Aussendung der Linie H_γ zum Beispiel hervorzurufen, müssen die Elektronen zunächst in die 5. Bahn gelangen, entweder unmittelbar oder mit einander folgenden Sprüngen. Diese vorausgehenden Sprünge geben Spektrallinien, deren Wellenlänge zu groß ist, um beobachtet zu werden.

Beim Quecksilber findet man die Kombinationslinie 2536,5 mit einer Abklingung, die fünfmal kleiner ist als die bei den anderen Linien beobachtete. Dies zeigt uns beim Quecksilber das Vorhandensein einer zweiten Vorratsbahn, die fünfmal stabiler ist als die erste.

IX. Zunächst könnte es überraschend erscheinen, daß die Stabilität in den äußeren Bahnen größer sein soll. Indessen hat Wentzel bemerkt, daß dies Verhalten durchaus mit dem Korrespondenzprinzip übereinstimmt.

Betrachten wir so weit außen liegende Bahnen, daß für sie nach dem Korrespondenzprinzip klassische und Quantentheorie übereinstimmen. Ferner möge für eine große Zahl N von Atomen nach der Erregung die Elektronen sich in einer solchen Bahn befinden. Nach der klassischen Theorie ist die in der Sekunde ausgestrahlte Energie[1])

$$\text{(I)} \qquad \frac{2}{3} N \frac{e^2 \dot{v}^2}{c^3} = A \frac{N}{n^5},$$

wo A eine Konstante und n die Hauptquantenzahl der betrachteten Bahn sind. Wenn τ der Grad der Stabilität ist, so wird die Zahl der fortgehenden Elektronen in der Sekunde N/τ sein und die ausgestrahlte Energie

$$\frac{N}{\tau} h \nu_{(\text{quantenth.})}$$

oder nach dem Korrespondenzprinzip

$$\frac{N}{\tau} h \nu_{(\text{klassisch})} \cdot \Delta n = \frac{N}{\tau} h \frac{2R}{n^3} \Delta n,$$

wo Δn der mittlere Unterschied ist zwischen der betrachteten Bahn und der, wohin die Elektronen übergehen.

---

1) A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien. 4. Aufl. S. 28, 105 u. 329.

Im einfachsten Fall ist $\Delta n = 1$. Wir haben dann für die ausgestrahlte Energie

(II) $$\frac{BN}{\tau n^3}.$$

Aus (I) und (II) folgt $\tau = c n^5$, d. h. *in den äußeren Bahnen ist die Stabilität proportional der fünften Potenz der Quantenzahl.*

Man kann dies Ergebnis aus der einfachen Anschauung gewinnen. Die Zeit des Umlaufs nimmt mit der dritten Potenz der Quantenzahl zu. In den äußeren Bahnen machen die Elektronen eine geringere Zahl von Umläufen und die Atome gehen daher seltener durch nichtstabile Zustände. Dies erklärt, weshalb die Stabilität der äußeren Bahnen größer ist.

X. Man kann daher die Messungen Wiens darstellen, indem man sowohl für γ wie für δ dieselben Werte bei den Linien $H\beta$ und $H\gamma$ annimmt.

Wir wollen nun voraussetzen, daß dies eine allgemeine Tatsache sei, d. h. daß alle lichtaussendenden Vorgänge im Atom dieselbe Dauer $k = \frac{\delta}{v}$ haben. Dann kann man unmittelbar aus der Gleichung (3) folgern, daß alle Wellen jede Frequenz dieselbe Energie ε mit sich führen.

Aus dieser Hypothese folgt, daß das Plancksche Wirkungselement h sich als Produkt zweier universeller Konstanten darstellt: eines Zeit- und eines Energiequantums. Das erste ist die Zeitdauer, die der Vorgang der Lichtaussendung braucht oder, was dasselbe sagt, die Zeit, welche der ausgesandte Wellenzug braucht, um an einem ruhenden Beobachter vorüberzuziehen. Das zweite ist die von einer Welle des Wellenzugs mitgeführte Energiemenge.

Nach den Messungen von Wien kann man angenähert die Werte von k und ε berechnen. In der Tat ist bei 4500 Volt Entladungsspannung die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen $v = 3{,}63 \cdot 10^7$ cm/sec. Andererseits haben wir $\delta = 0{,}5$ cm gefunden. Also

$$k = \frac{0{,}5}{3{,}63} \cdot 10^7 = 1{,}4 \cdot 10^{-8} \text{ sec}$$

in Übereinstimmung mit der unteren Grenze, die man bei der Betrachtung der Interferenzen erhält.

Für ε hat man

$$\varepsilon = \frac{h}{k} = \frac{6{,}55 \cdot 10^{-27}}{1{,}4 \cdot 10^{-8}} = 4{,}7 \cdot 10^{-19} \text{ Ergs.}$$

Für die Verweilzeit ergibt sich

$$\tau = \frac{1}{\nu\gamma} ,$$

also für die fünfte Bahn

$$\tau_5 = \frac{1}{3{,}63 \cdot 1{,}38} x \cdot 10^{-7} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ sec} ,$$

für die vierte Bahn

$$\tau_4 < \frac{1}{3{,}63 \cdot 10} x \cdot 10^{-7} = 0{,}27 \cdot 10^{-8} \text{ sec}.$$

Zusammenfassung.

1. Wenn man annimmt, daß die Lichtaussendung eines Atoms nicht gedämpfte Wellenzüge hervorbringt und daß die Übergänge der Elektronen durch die Gesetze des Zufalls bestimmt werden, so läßt sich eine Theorie entwickeln, die die Messungen Wiens des von Kanalstrahlen ausgesandten Lichts befriedigend darstellt.

2. Aus dieser Theorie und den experimentellen Messungen folgt, daß bei der Erzeugung der Linien H_β und H_γ die Dauer der Ausstrahlung dieselbe ist. Wenn man dies Ergebnis verallgemeinert, so zeigt sich, daß die Wirkungskonstante h von Planck betrachtet werden kann als ein Produkt zweier universeller Konstanten, eines Zeitquantums und eines Energiequantums, deren Größenordnung berechnet werden kann.

3. Die in Frage stehende Theorie in Verbindung mit den Messungen Wiens führen zu der Annahme, daß im Atom eine oder mehrere Vorratsbahnen für Elektronen bestehen, die entfernt vom Kern liegen und der größten Stabilität entsprechen.

Zweiter Teil.

Die Betrachtungen des ersten Teils haben keine Rücksicht genommen auf störende Zusammenstöße, welche die zum Leuchten angeregten Atome erfahren. Nach der Theorie von W. Wien[1]) können solche Störungen auf zwei verschiedene Weisen erfolgen. Zunächst kann ein Elektron, das durch die

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 70. S. 1. 1923; 76. S. 109. 1925.

Anregung auf eine bestimmte Bahn gebracht ist und hier während der Verweilzeit bleibt, durch einen neuen Zusammenstoß aus dieser Bahn getrieben werden bevor es zur Aussendung von Licht gekommen ist. Dann kann, wenn außer der Verweilzeit eine endliche Abklingungszeit vorhanden ist, eine Störung durch einen Zusammenstoß während dieser eintreten, so daß hier die ausgesandte Welle abgebrochen würde, bevor ein vollständiges Energielement $h\nu$ ausgesandt ist. Diese störenden Zusammenstöße werden mit zunehmendem Druck des Gases in demselben Verhältnis zahlreicher, geradeso wie die Zahl der lichterregenden Zusammenstöße proportional dem Druck zunimmt. Diese letzteren bedingen eine Zunahme des Leuchtens, während die Störungen eine Abnahme verursachen. Wenn nun entweder die Verweilzeit oder die Abklingungszeit sehr klein ist, so kommt nur die eine Art der störenden Zusammenstöße in Betracht. Dann wird die Zunahme des Leuchtens infolge der Drucksteigerung bei genügend hohen Drucken durch die Abnahme, welche durch die Störungen verursacht wird, gerade kompensiert und dann wird bei hohen Drucken das Leuchten der Atome vom Druck unabhängig sein. Sind aber Verweilzeit und Abklingungszeit beide so groß, daß keine von beiden vernachlässigt werden kann, so müssen sich beide Arten der störenden Zusammenstöße geltend machen und dann wird von einem bestimmten Druck an die Abnahme des Leuchtens infolge der Zusammenstöße größer sein als die Zunahme durch die verstärkte Lichterregung. Das Leuchten der Atome muß bei zunehmendem Druck zunächst zunehmen, einen größten Wert erreichen und dann wieder auf Null sinken.

Die Beobachtungen von W. Wien[1]) an H_α bei Drucken bis zu nahe 8 mm, in welchem die Kanalstrahlen verliefen, ergaben kein Herabsinken des Leuchtens sondern ein Konstantwerden von etwa 1,5 mm ab. Er folgerte hieraus, daß entweder Verweilzeit oder Abklingungszeit so klein ist, daß sie bei den gemachten Beobachtungen vernachlässigt werden kann.

Hiermit stimmen die Betrachtungen des ersten Teils insofern nicht überein, als dort ebenso wie bei G. Mie sowohl eine endliche Verweilzeit als auch eine nicht zu vernachlässigende

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.

Abklingungszeit eingeführt werden. Die Beobachtungen von W. Wien in der Nachbarschaft des Orts, wo die Kanalstrahlen ins hohe Vakuum eindringen, auf die sich die Betrachtung von Mie und die des ersten Abschnitts stützen, und seine neuen Messungen, welche ein Konstantwerden der Lichtemission ergeben, sind zunächst nicht miteinander vereinbar und müssen durch weitere Versuche geprüft werden.

Ausbreitung eines Kanalstrahls in einem Gase.

I. Stationärer Zustand.

Wir nehmen mit Wien an, daß die Lichterregung bei Atomen in einem Kanalstrahl nur durch Zusammenstöße bedingt ist mit ruhenden Molekülen des Gases und wir machen die folgenden Annahmen über die Vorgänge über die aus einem engen Spalt austretenden Kanalstrahlen.

Es mögen N geladene Atome in der Sekunde durch den Querschnitt gehen. Einige werden bald ein Elektron aufnehmen, das bald auf die noch freie letzte Bahn übergehen wird, entweder unmittelbar oder in einzelnen Stufen. Nach Zurücklegen einer bestimmten Strecke wird ein Teil der N geladenen Atome das ihnen fehlende Elektron aufgenommen haben, das sich dann in einer stationären Quantenbahn befindet. Gleichzeitig stoßen die Atome mit den Molekülen des Gases zusammen, wodurch ein Elektron auf eine äußere Bahn gehoben oder ganz vom Atom entfernt werden kann. Im ersteren Falle haben wir erregte, im zweiten geladene Atome.

Wir berechnen jetzt die Zahl der Atome, welche in der Sekunde durch den Querschnitt gehen, während ihr Elektron in der Bahn j umläuft. Wir unterscheiden vier verschiedene Klassen von Atomen.

N_1 sind die Atome, deren Elektronen in Bahnen übergegangen sind, die mehr nach innen liegen als j. (Atome, die für Linien, deren Anfangsbahn j ist, nicht erregt sind.)

N_2 soll die Zahl der Atome sein, deren Elektron sich in j befindet (erregte Atome).

N_3 Atome, deren Elektron in einer in bezug auf j äußeren Bahn sich befinden (übererregte Atome, die durch Lichtaussendung in den erregten Zustand übergehen können).

N_4 durch Verlust eines Elektrons positiv geladene Atome.

Sobald sich der stationäre Zustand hergestellt hat, kann man die freien Weglängen auf jede der verschiedenen Klassen anwenden. Dies ist aber in dem Übergangsgebiet nicht gestattet, denn bei N_1 und N_2 sind die Elektronen in verschiedenen Bahnen und die freien Weglängen werden mit der verhältnismäßigen Zahl dieser Atome sich ändern, das heißt mit der Zeit.

Es seien nun:

D_1, D_2, D_3, D_4 die freien Weglängen von jeder Klasse zwischen zwei Zusammenstößen mit Gasmolekülen. Diese freien Weglängen sind dem Druck umgekehrt proportional.

r_2, r_3 die freien Weglängen bis das Atom strahlt; sie sind den Verweilzeiten umgekehrt proportional

$$\tau = \frac{r}{v},$$

wo v die Geschwindigkeit der Kanalstrahlen ist, die vom Druck nicht abhängt.

Endlich ist es nötig, die Wahrscheinlichkeiten P_{12}, P_{13}, ... des Übergangs des Atoms von einer Klasse zur andern einführen. Wir nehmen hierbei an, daß die Zusammenstöße die Elektronen nach äußeren Bahnen bringen, d. h. ein nicht erregtes Atom kann erregt werden, übererregt oder geladen, ein erregtes kann übererregt oder geladen werden, während ein übererregtes durch einen Zusammenstoß nur noch geladen werden kann. Das geladene Atom wird durch einen Zusammenstoß ungeladen. Die Gleichungen für den stationären Zustand sind dann:

$$(1)\quad \begin{cases} \text{a)} & -\frac{N_1}{D_1} + \frac{N_2}{r_2} + \frac{P_{31}}{r_3} N_3 + \frac{P_{41} N_4}{D_4} = 0, \\ \text{b)} & \frac{P_{12}}{D_1} N_1 - \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{D_2}\right) N_2 + \frac{P_{32}}{r_3} N_3 + \frac{P_{42}}{D_4} N_4 = 0, \\ \text{c)} & \frac{P_{13} N_1}{D_1} + \frac{P_{23}}{D_2} N_2 - \left(\frac{1}{r_3} + \frac{1}{D_3}\right) N_3 + \frac{P_{43}}{D_4} N_4 = 0, \\ \text{d)} & \frac{P_{14}}{D_1} N_1 + \frac{P_{24}}{D_2} N_2 + \frac{P_{34}}{D_3} N_3 - \frac{N_4}{D_4} = 0. \end{cases}$$

Dabei muß

$$(2)\qquad N_1 + N_2 + N_3 + N_4 = N$$

sein.

Da bei der Ausstrahlung der Zustand 3 entweder in 2 oder in 1 übergehen muß, so ist

$$(3)\quad \begin{cases} \text{a)} & P_{32}+P_{31}=1, \\ \text{ebenso bei Zusammenstößen} & \\ \text{b)} & P_{43}+P_{42}+P_{41}=1, \\ \text{und c)} & P_{12}+P_{13}+P_{14}=1, \\ \text{d)} & P_{23}+P_{24}=1, \end{cases}$$

$P_{34}=1$ weil die Zusammenstöße aus 3 nur in den geladenen Zustand 4 führen.

Die Lösungen sind

$$(4)\quad \begin{cases} \text{a)} & N_1=\dfrac{N D_1\left(D_2 D_3+D_2 r_3(1-P_{43})+a D_3 r_2+P_{41} r_2 r_3\right)}{\Delta}, \\ \text{b)} & N_2=\dfrac{N D_2 r_2(b D_3+c r_3)}{\Delta}, \\ \text{c)} & N_3=\dfrac{N D_3 r_3(d D_2+e r_2)}{\Delta}, \\ \text{d)} & N_4=\dfrac{N D_4\left(P_{14} D_2 D_3+(1-P_{12}) D_3 r_3+g D_3 r_2+r_3 r_3\right)}{\Delta}, \end{cases}$$

wo

$$(5)\quad \begin{cases} \alpha) & \Delta=D_1[D_2 D_3+D_2 r_3(1-P_{43})+a D_3 r_2+P_{41} r_2 r_3] \\ & \quad +D_2 r_2(b D_3+c r_3)+D_3 r_3(d D_2+e r_2) \\ & \quad +D_4[P_{14} D_2 D_3+(1-P_{12}) D_3 r_3+g D r_2+r_2 r_3], \\ \beta) & a=\{P_{41}(1-P_{31})-P_{31} P_{41}\}(1-P_{23})+P_{31}, \\ \gamma) & b=P_{14}\{P_{42} P_{31}-P_{41}(1-P_{31})\}+1-P_{31}(1-P_{12}). \end{cases}$$

$$(6)\quad \begin{cases} \alpha) & c=P_{42}+P_{12} P_{41}, \\ \beta) & d=P_{43}(1-P_{12})+P_{13}(P_{42}+P_{41}), \\ \gamma) & e=P_{43}+P_{23}(P_{42}+P_{12} P_{41})+P_{13} P_{41}, \\ \delta) & g=P_{24}-P_{31}\left(P_{13}-P_{23}(1-P_{12})\right) \end{cases}$$

ist. Wir führen nun den Druck ein

$$(7)\quad D_1=\frac{D_1^0}{p},\qquad D_2=\frac{D_2^0}{p},\qquad D_3=\frac{D_3^0}{p},\qquad D_4=\frac{D_4^0}{p}.$$

Dann ist

$$(8)\qquad N_2=N\frac{r_2(A p+B p^2)}{C+D p+E p^2}.$$

Hier bedeutet

$$(9)\quad \begin{cases} \alpha)\ A = b\,D_2^0\,D_3^0, \\ \beta)\ B = c\,D_2^0\,r_3, \\ \gamma)\ C = D_2^0\,D_3^0(D_1^0 + P_{14}\,D_4^0), \\ \delta)\ D = (P_{42}+P_{41})\,D_1^0\,D_2^0 r_3 + a D_1^0 D_3^0 r_2 + (b r_2 + d r_3) D_2^0 D_3^0, \\ \qquad + (1 - P_{12})\,D_2^0\,D_4^0\,r_3 + g\,D_3^0\,D_4^0\,r_2, \\ \varepsilon)\ E = (P_{41}\,D_1^0 + c\,D_2^0 + e\,D_3^0 + D_4^0) r_2\,r_3. \end{cases}$$

II. Vergleich mit der Theorie von Wien.[1]

Wien hat eine einfachere Theorie entwickelt. Um von der unsrigen zu jener zu gelangen, genügt es die Bezeichnungen zu ändern und einige vereinfachende Annahmen zu machen. Wir setzen zunächst

$$\underset{\text{geladene,}}{N_4 = n_1}, \qquad \underset{\text{nicht erregte,}}{N_1 + N_3 = n_2}, \qquad \underset{\text{erregte Atome.}}{N_2 = n_3}.$$

Man sieht, daß Wien nur drei Klassen von Atomen unterscheidet, er sieht von den Atomen, die wir übererregt genannt haben, ab.

Die Gleichung (1a)

$$(10)\qquad -\frac{N_1}{D_1} + \frac{N_2}{r_3} + \frac{P_{31}\,N_3}{r_3} + \frac{P_{41}\,N_4}{D_4} = 0$$

stimmt mit der von Wien

$$-\frac{n_3}{L_2} - \frac{n_2}{l_2} + \frac{n_1}{L_1} + \frac{n_3}{l_3} = 0$$

überein, wenn wir setzen

$$(12)\quad N_4 = n_1,\quad D_1 = L_1,\quad P_{41} = 1;\quad N_2 = n_3,\quad \frac{1}{r_3} = \frac{1}{l_3};$$

$$(12\,a)\quad \frac{P_{31}\,N_3}{r_3} - \frac{N_1}{D_1} = -\,n_2\left(\frac{1}{L_2} + \frac{1}{l_2}\right) = -\,(N_1 + N_3)\left(\frac{1}{L_2} + \frac{1}{l_2}\right).$$

Aus der letzten Gleichung folgt

$$(12\,b)\quad \frac{1}{D_1} = \frac{1}{l_2} + \frac{1}{L_2},\qquad \frac{N_3\,P_{31}}{r_3} = -\left(\frac{1}{L_2} + \frac{1}{l_2}\right) N_3.$$

Da nun P_{31} und alle freien Weglängen positiv sein müssen, so folgt $N_3 = 0$, von übererregten Atomen wird abgesehen.

---

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.

Die Gleichung (1b) für $N_3 = 0$

$$\frac{P_{13}}{D_1} N_1 - \left(\frac{1}{r_2} + \frac{1}{D_2}\right) N_2 + \frac{P_{43}}{D_4} N_4 = 0 \tag{13}$$

geht in die Gleichung von Wien

$$-\frac{n_2}{L_2} - \frac{n_3}{l_3} + \frac{n_2}{l_2} = 0$$

über, wenn

$$\frac{1}{r_2} + \frac{1}{D_2} = \frac{1}{L_2} + \frac{1}{l_3}, \quad \frac{P_{13}}{D_1} = \frac{1}{l_2}, \quad N_1 = n_2, \quad P_{42} = 0, \tag{14}$$

$$\text{aus } r_2 = l_3 \text{ folgt } D_2 = L_2.$$

Die Gleichung (1c), die sich auf N_3 bezieht, muß identisch verschwinden, da sich keine N_3 bilden dürfen. Also ist

$$P_{13} = P_{23} = P_{43} = 0.$$

Die letzte Gleichung (1d)

$$\frac{P_{14} N_1}{D_1} + \frac{P_{24} N_2}{D_2} - \frac{N_4}{D_4} = 0 \tag{15}$$

verwandelt sich in die Wiensche Gleichung

$$-\frac{n_1}{L_1} + \frac{n_2 + n_3}{L_2} = 0,$$

wenn

$$\frac{P_{14}}{D_1} = \frac{1}{L_2} \quad \text{und} \quad \frac{P_{24}}{D_2} = \frac{1}{L_2} \tag{16}$$

sind. Aus

$$\frac{1}{D_1} = \frac{1}{l_2} + \frac{1}{L_2} \text{ folgt } P_{14} = \frac{l_2}{l_2 + L_2}, \tag{17}$$

ferner

$$P_{12} = \frac{L_2}{l_2 + L_2}, \quad P_{24} = 1. \tag{18}$$

Ferner folgt aus (4c), daß $r_3 = 0$ ist, wenn $N_3 = 0$ sein soll. Da die Klasse 3 nicht vorkommt, so sind alle P mit dem Index 3 Null. Hieraus folgt in den Ausdrücken (5) und (6)

$$a = 1, \quad g = 1, \quad d = e = 0, \quad c = b = \frac{L_2}{L_2 + l_2}. \tag{19}$$

Da $P_{14} = \frac{l_2}{L_2 + l_2}$ und $l_3 = \frac{l_1 l}{l_1 + l}$ ist, so ergibt sich die Formel von Wien

$$n_3 = \frac{N L_2^2 l}{(L_1 + L_2)(L_2 l_2 + L_2 l_3 + l_2 l_3)} \tag{20}$$

oder, wenn man den Druck einführt

$$(21)\qquad n_3 = \frac{N L_2^0 l l_1^0}{(L_1^0 + L_2^0)\left(L_2^0 l_2^0 \left(l + \frac{l_1^0}{p}\right) + l l_1^0 (L_2^0 + l_2^0)\right)}.$$

Die vereinfachenden Annahmen, die zur Theorie von Wien hinüberführen, sind folgende:

1. Man vernachlässigt die Möglichkeit, daß ein geladenes Atom durch Aufnahme eines Elektrons zu einem angeregten wird: $P_{43} = 0$, $P_{42} = 0$, $P_{41} = 1$.

Zunächst scheint es, daß diese Hypothese durch die Tatsache gestützt wird, daß man die Grenzen der Serien nicht beobachtet. Indessen kann dieses Verhalten durch eine vollständig andere Ursache hervorgebracht werden, nämlich dadurch, daß das Elektron in einer so weit außen liegenden Bahn angehalten wird, daß die ausgesandte Strahlung eine zu große Wellenlänge hat, um beobachtet zu werden.[1])

In diesem Falle hätte man für alle beobachtbaren Strahlen

$$P_{41} = P_{42} = 0; \quad P_{43} = 1.$$

Die Erfahrung kann unmittelbar zwischen den beiden Hypothesen entscheiden. Die Vorgänge der Lichterregung und der Ionisation durch Elektronenstöße lassen die zweite Annahme viel wahrscheinlicher erscheinen.

2. Die mittlere freie Weglänge der ungeladenen Atome ist dieselbe für die erregten wie für die nicht erregten Atome:

$$\frac{P_{14}}{D_1} = \frac{P_{24}}{D_2} = \frac{1}{L_2}; \quad \frac{1}{D_1} = \frac{1}{l_2} + \frac{1}{L_2}.$$

Man wird diese Annahme als erste Näherung zulassen können, wenn die verschiedenen Lagen des Elektrons einen geringen Einfluß auf die Wirkungssphäre des Atoms haben.

3. Man vernachlässigt die Möglichkeit, daß ein übererregtes Atom durch Ausstrahlung zu einem erregten wird. Im Gegenteil wird angenommen, daß durch einen Zusammenstoß ein erregtes Atom zu einem unerregten wird (Störung).

In unserer allgemeinen Theorie muß $r_2 = l$ sein (freie Weglänge der Verweilzeit). Um zur Theorie von Wien zu gelangen, müssen wir aber $r_2 = l_2$ machen und von den übererregten Atomen ganz absehen. Von unserm Standpunkte aus ist diese Annahme vollkommen unzulässig. Man könnte

1) H. Bartels (Ztschr. f. Phys. 25. S. 378. 1922) hat gefunden, daß die geladenen Natriumatome in Zustand $2p$ übergehen, wenn sie einen Elektron aufnehmen.

sie nur zulassen für Strahlen, die von Übergängen herrühren, deren Anfangsbahn kein Elektron von äußeren Bahnen empfängt.

III. Berechnung der Intensität eines Strahls.

Um die Intensität eines Strahls im stationären Zustande zu berechnen, muß man die von Wien experimentell festgestellten Tatsachen berücksichtigen.

α) Wenn man die geladenen Wasserstoffatome ablenkt, so beobachtet man keine Ablenkung der Spektrallinien.

β) Die Intensität des von einem Kanalstrahl ausgesandten Lichts wird mit zunehmendem Druck von diesem unabhängig.

Was die Ausstrahlungszeit angeht, so können die folgenden Möglichkeiten eintreten:

a) Endliche Ausstrahlungszeit mit Störungen während der Ausstrahlung,

b) dasselbe, aber ohne solche Störungen,

c) unendlich kleine Ausstrahlungszeit.

Wir wollen die drei Möglichkeiten nacheinander betrachten.

a) Endliche Ausstrahlungszeit mit Störungen während der Ausstrahlung.

Dies ist eine der von Wien betrachteten Hypothesen. Die experimentelle Tatsache α) verlangt, daß die Ausstrahlung sogleich aufhört sobald das Atom geladen wird. Für den stationären Zustand und der Weglänge der Ausstrahlung λ sowie Störungen während der Ausstrahlung, deren freie Weglänge λ ist, hat man

$$J_0 = \frac{h\nu}{\lambda}\int_0^\infty \frac{n_3}{l} e^{-\frac{\xi}{\lambda}-\frac{\xi}{\lambda_1}-\frac{\xi}{L_2}} d\xi = \frac{h\nu}{l} n_3 \frac{\lambda_1 L_2}{\lambda_1 L_2 + \lambda L_2 + \lambda\lambda_1}$$

$$= \frac{N h\nu L_2^{0^2} l_1^0 \lambda_1^0}{(L_1^0 + L_2^0)\left[L_2^0 l_2^0\left(l + \frac{l_1^0}{p}\right) + L_2^0 l l_1^0 + l_2^0 l l_1^0\right][\lambda_1^0 L_2^0 + p\lambda(L_2^0 + \lambda_1^0)]}.$$

Diese Formel gibt $J_0 = 0$, für $p = \infty$, wenn nicht $l = 0$ ist. *Wenn man eine endliche Ausstrahlungszeit annimmt mit Störungen während der Ausstrahlung, so wird man durch die Beobachtung β) dazu geführt, daß die Verweilzeit $\tau = \frac{l}{v}$ Null sein muß.* Dies ist die Schlußfolgerung Wiens. Bei dieser Betrachtungsweise begegnen wir folgenden Schwierigkeiten.

1. Wenn die Ausstrahlung mit der Ladung aufhört bevor die ganze Energie $h\nu$ ausgestrahlt ist, so hat man eine Ausstrahlung mit unvollständigen Quanten $h\nu$.

2. Wenn die Verweilzeit Null ist, so ist unverständlich, wie die Absorptionsspektren zustande kommen.

b) Endliche Ausstrahlungszeit ohne Störungen.

Um diesen Gesichtspunkt festzuhalten, muß man annehmen, daß, wenn einmal die Ausstrahlung begonnen hat, sie sich weiter vollzieht, ohne durch äußere Eingriffe gestört zu werden. Selbst wenn das strahlende Atom geladen wird oder durch ein elektrisches Feld abgelenkt, so müßte nach der Tatsache α) die Strahlungsquelle selbst nicht beeinflußt werden. Man müßte sich eine Art Struktur im Raum vorstellen, der das Atom umgibt, die zur Strahlungsquelle wird und deren Zukunft unabhängig davon ist, was mit dem Atom geschieht.

Wie schwierig diese Auffassung auch immer sein möge, so wollen wir doch aus ihr die Folgerungen ziehen. Wir nehmen an, daß die Ausstrahlung während der Zeit k eintritt, d. h. auf der Strecke $\delta = kv$. Wir wollen ferner annehmen, daß es keine Dämpfung gibt. Die Energie, die von einem Atom auf der Strecke 1 ausgesandt wird, ist dann $h\nu/\delta$; die Gesamtintensität ist also

$$J_0 = P\frac{h\nu}{\delta}\int_0^{\delta}\frac{N_2}{r_2}\,d\xi = P\frac{h\nu}{\delta}\,\frac{N_2}{r_2}\,\delta = Ph\nu\,\frac{N_2}{r_2}\,.$$

P ist die Wahrscheinlichkeit des Übergangs eines Elektrons, der die betrachtete Spektrallinie gibt.

Nach Gleichung (8) findet man

$$J_0 = PNh\nu\,\frac{Ap + Bp^3}{C + Dp + Ep^3}\,. \tag{22}$$

Dies gibt $J_0 = \text{Const}$ für $p = \infty$ in Übereinstimmung mit der Beobachtung β).

Auf diese Weise können wir die endliche Verweilzeit beibehalten, d. h. die Erklärung der Absorptionsspektren und die Aussendung unvollständiger Quanten vermeiden. Indessen bleibt die große Schwierigkeit, eine Strahlungsquelle anzunehmen, die von der Materie ganz unabhängig ist und keine elektrische Ladung hat.

c) Unendlich kurze Ausstrahlungszeit.

Bei der Theorie von Wien kann man ebenso gut wie die Verweilzeit die Ausstrahlungszeit sehr klein annehmen. Man gelangt dann zu denselben Ergebnissen.

Auch in unserer Theorie können wir annehmen, daß die Energie plötzlich in vollständigen Quanten ausgesandt wird. Wir haben es dann mit den Lichtquanten von Einstein zu tun, deren Existenz die Versuche von Compton in so einfacher Weise erklärt. Zunächst ist diese Hypothese ganz im Einklang mit α).

Die auf der Strecke dx ausgestrahlte Energie ist dann einfach

$$J_0\,dx = Ph\nu\,\frac{N_2}{r_2}\,dx\,,$$

also

$$J_0 = Ph\nu\,\frac{Ap + Bp^2}{C + Dp + Ep^2}\,. \tag{23}$$

Man hat also dasselbe Ergebnis wie nach der Hypothese b), da die Gleichungen (22) und (23) identisch sind.

Es ist also die Hypothese der Lichtquanten in voller Übereinstimmung mit den an den Kanalstrahlen beobachteten Tatsachen. Wir werden sogleich sehen, daß sie ebenso gut Rechenschaft gibt von dem was sich ereignet, wenn sich der Kanalstrahl im leeren Raum fortpflanzt.

2. Veränderliches Gebiet.

I. Allgemeine Theorie.

In diesem Fall kann man, wenn man streng bleiben will, nicht die vorstehende Theorie anwenden und man muß so viele Klassen von Atomen betrachten, als es mögliche Bahnen gibt. Wir betrachten die geladenen Atome als solche, die ihre Ladung in eine fingierte Bahn $u + 1$ bringen. Es sei (vgl. Teil I)

N_j die Zahl der Atome, deren Elektron sich in der Bahn j befindet.

d_j die mittlere freie Weglänge der Atome N_j. Die freie Weglänge kann enden entweder durch Ausstrahlung oder durch Zusammenstoß mit einem Molekül des ruhenden Gases. Man hat also zu unterscheiden:

r_j: die mittlere freie Weglänge im leeren Raum der Atome N_j. Diese freie Weglänge entspricht der Verweilzeit der Bahn j: $\tau_j = \frac{r_j}{v}$.

D_j: die mittlere freie Weglänge der Atome N_j zwischen zwei Zusammenstößen. Sie ist umgekehrt proportional dem Druck.

P_{jk}: die Wahrscheinlichkeit, daß ein Elektron von der Bahn j zur Bahn k übergeht. Die letztere kann sich näher am Kern befinden (bei der Ausstrahlung) oder weiter entfernt (bei den Zusammenstößen).

Wir nehmen an, daß die Ausstrahlung durch die Gesetze des Zufalls bestimmt wird, ohne vom Druck beeinflußt zu werden. Es sind daher die Ausstrahlung und die Zusammenstöße voneinander unabhängige Vorgänge und es muß sein

$$\frac{1}{d_j} = \frac{1}{r_j} + \frac{1}{D_j} . \tag{24}$$

Außerdem ist offenbar

$$\sum_{k=j+1}^{u+1} P_{jk} = 1 ; \qquad \sum_{i=1}^{j-i} P_{ji} = 1 . \tag{25}$$

Zusammenstöße Ausstrahlung

Die Veränderung von N_j auf der Strecke dx setzt sich aus drei Teilen zusammen:

Eine Verminderung durch Austreten des Elektrons aus j;
eine Vermehrung durch Zusammenstöße, die ein Elektron aus einer inneren Bahn nach der Bahn j bringen;
eine Vermehrung durch Strahlungsübergänge, welche in einer äußeren Bahn beginnen und in j enden.

Man hat also

$$\frac{dN_j}{dx} = -\frac{N_j}{d_j} + \sum_{i=1}^{j-1} P_{ij} \frac{N_i}{D_i} + \sum_{k=j+1}^{u} P_{kj} \frac{N_k}{r_k} + \frac{P_{u+1,j}}{D_{u+1}} N_{u+1} . \tag{26}$$

Die Lösung dieses Systems simultaner Differentialgleichungen ist:

$$N_j = \sum_{i=1}^{u+1} A_{ji} e^{\alpha_i x} , \tag{27}$$

wo α die Wurzeln der charakteristischen Gleichung sind,

$$\begin{vmatrix} -\frac{1}{d_1} + \alpha, & \frac{P_{21}}{r_2}, & \frac{P_{31}}{r_3} \ldots & \frac{P_{u1}}{r_u}, & \frac{P_{u+1,1}}{D_{u+1}}, \\ \frac{P_{12}}{D_1}, & -\frac{1}{d_2} + \alpha, & \frac{P_{32}}{r_3} \ldots & \frac{P_{u2}}{r_u}, & \frac{P_{u+1,2}}{D_{u+1}}, \\ \ldots\ldots\ldots\

Auf diese Weise ist das Problem allgemein gelöst. Man sieht, daß die Gleichung immer eine Wurzel $\alpha = 0$ hat wegen der Gleichungen (24) und (25).

Dadurch ist die Gleichung $\sum_{j=1}^{u+1} N_j = N$ erfüllt.

II. Bewegung eines Kanalstrahls im leeren Raum.

Man kann die allgemeine Theorie des veränderlichen Gebiets mit einigen Vereinfachungen anwenden.

Es gibt hier keine Zusammenstöße, also ist

$$D_1 = D_2 = \ldots D_{u+1} = \infty .$$

Ferner sind $r_1 = \infty$ und $r_{u+1} = \infty$, weil die in der innersten Bahn befindlichen Elektronen und die geladenen Atome keine Änderung erfahren. Also ist

$$d_1 = \infty , \quad d_2 = r_2 , \quad d_3 = r_3 \ldots d_u = r_u , \quad d_{u+1} = \infty .$$

Mit diesen Einschränkungen vereinfacht sich die charakteristische Gleichung auf die Hauptdiagonale und wir haben die Lösung

$$N_j = B_j e^{-\frac{x}{r_j}} + \sum_{l=j+1}^{u} A_{lj} e^{-\frac{x}{r_l}} . \tag{29}$$

Die Konstanten B_j und A_{lj} können aus den Anfangswerten $\bar{N}_j$ der N_j bestimmt werden. Man findet

$$\begin{cases} A_{lj} = \dfrac{r_l r_j}{r_l - r_j} \left[P_{lj} \dfrac{B_l}{r_l} + \sum_{m=j+1}^{l-1} P_{mj} \dfrac{A_{lm}}{r_m} \right] , \\ B_l = \bar{N}_l - \sum_{m=l+1}^{u} A_{ml} . \end{cases} \tag{30}$$

Im ersten Teil haben wir die Intensität einer Spektrallinie berechnet, die von Kanalstrahlen im luftleeren Raum ausgesandt werden. Wir haben dabei angenommen, daß die Ausstrahlung sich in einer endlichen Zeit ohne Störungen vollzieht. Auf diese Weise konnten wir eine Erklärung der Änderung der Intensität längs des Weges des Kanalstrahls geben, ohne die Dämpfung der Ausstrahlung berücksichtigen zu müssen. Im besonderen gelangt man zu einer einfachen Erklärung der Intensitätskurve nahe an dem Austritt des Kanalstrahls aus dem Spalt.

Wir haben indessen die beinahe unüberwindlichen Schwierigkeiten betont, welchen man begegnet, wenn man eine endliche Ausstrahlungszeit annimmt. Wir wollen deshalb die Rechnung unter der Annahme einer augenblicklichen Ausstrahlung wieder aufnehmen, d. h. der Existenz von Lichtquanten.

Die Intensität einer Spektrallinie, welche durch Sprünge zwischen den Bahnen j und i hervorgebracht wird, ist

$$J dx = P_{ji} \frac{N_j}{r_j} h\nu\, dx,$$

d. h. unter Berücksichtigung von (29)

$$J = P_{ji} \frac{h\nu}{r_j} \left[B_j e^{-\frac{x}{r_j}} + \sum_{l=j+1}^{n} A_{lj} e^{-\frac{x}{r_l}} \right]. \tag{31}$$

Hiermit ist das Problem theoretisch gelöst, wenn man die Werte der Wahrscheinlichkeiten P_{ji} und die Verweilzeiten $\tau_j = \frac{r_j}{v}$ kennt, denn wir können die Zahlen $\bar{N}_j$ für den stationären Zustand aus den Gleichungen (4) berechnen und die Gleichungen (30) geben uns die Konstanten B_j und A_{lj}.

Nach (31) ist die Intensitätskurve eines Kanalstrahls im leeren Raum durch eine Summe von Exponentialfunktionen gegeben, welche von den Verweilzeiten in der Bahn j und allen außen gelegenen abhängen.

Mie hat (vgl. S. 56) eine Theorie dieses Vorgangs entwickelt unter der Annahme, daß jede Ausstrahlung einen Wellenzug aussendet, dessen Dämpfung nach einem unbestimmt gelassenen Gesetz erfolgt. Seine Rechnung berücksichtigt nur die Übergänge, welche die gerade betrachtete Wellenlänge hervorbringen und kann daher nicht streng sein.

III. Vergleich mit der Erfahrung.

Wir vergleichen jetzt dieses Ergebnis mit den Versuchen von Wien.[1]) Wir wollen von den Besonderheiten, welche die Kurven $H\beta$ und $H\gamma$ in der Nachbarschaft des Spalts, aus dem die Kanalstrahlen austreten, zeigen. Diese können durch die augenblickliche Ausstrahlung nicht erklärt werden. Es muß bemerkt werden, daß Wien[2]) den in diesem Bereich gemachten

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 66. S. 232. 1921; 73. S. 483. 1924.
2) W. Wien, Ann. d. Phys. 76. S. 109. 1925.

Messungen keine entscheidende Bedeutung beilegt und es werden weitere Beobachtungen abzuwarten sein.

Im übrigen geben die bis jetzt gemachten Beobachtungen Intensitätskurven, die durch eine einzelne Exponentialfunktion dargestellt werden können.

$$J = \text{const}\, e^{-\frac{2\alpha}{v}x} = \text{const}\, e^{-2\alpha t}.$$

Hierbei ergibt sich die bemerkenswerte Tatsache, daß alle Intensitätskurven, mit Ausnahme einer Quecksilberlinie, dieselbe Konstante 2α haben (vgl. S. 63).

Man kann noch einige Betrachtungen über die Terme anstellen. Der Term 6^3P_1, welcher die Resonanzlinie 2536,5 hervorbringt, erhält die Elektronen, die von einer großen Zahl von Niveaus ausgehen, die nicht nach dem Niveau 7^3S_1 schicken, in welcher die Linie 4538,3 ihren Ursprung hat.

Wir können also sagen, daß das Niveau 6^3P_1 oder ein anderes von denen, die Elektronen nach 6^3P_1 schicken und nicht nach 7^3S_1, dasjenige ist, das die Verweilzeit $\tau = \frac{1}{1{,}02}10^{-7}$ sec hat. Die Untersuchung der Strahlen, die im Niveau 6^3P_1 enden, wird darüber entscheiden können, ob dieser Term der stabilste ist oder ob die Aufgabe, den Vorratsraum der Elektronen zu bilden, einem weiter entfernten zukommt.

Man kann noch einige Voraussagungen machen. So müssen die Linien $6^3P_0-7^3S_1$, $6^3P_2-7^3S_1$ Intensitätskurven geben mit derselben Dämpfung $2\alpha = 5{,}4\cdot 10^7$, denn sie beginnen in demselben Niveau wie die Linie $6^3P_1-7^3S_1$. Ferner müssen alle Linien, die in einem Niveau enden, eine Dämpfung geben, die gleich oder größer, aber niemals kleiner ist als die von Linien, die in demselben Niveau beginnen.

Madrid 6, Laboratorio de Investigaciones Físicas.

(Eingegangen 31. Dezember 1925.)

4. *Über die Verteilung zweier Atomarten in Mischkristallreihen;* von G. Tammann.

Herr M. v. Laue[1]) hat über die Verteilung zweier Atomarten in Mischkristallreihen einige Bemerkungen gemacht, auf die folgende Gegenbemerkungen zu machen sind.

1. Es sollen strukturtheoretische Schwierigkeiten bestehen, für ein beliebiges Mischungsverhältnis eine *regelmäßige* Anordnung zweier Atomarten auszudenken.

Regelmäßige Anordnungen zweier Atomarten sind sehr viele denkbar. Von den vielen *regelmäßigen* Anordnungen ist eine, die *normale*, dadurch ausgezeichnet, daß sie zugleich der Symmetrie des Gitters und der mit ihr verträglichen bestmöglichen Druckwirkung beider Atomarten entspricht. Diese Verteilungen können für alle Mischungsverhältnisse $m/2^n$ in den drei regulären Hauptgittern angegeben werden. Denn edes dieser Gitter kann als aus 2^n Teilgittern bestehend aufgefaßt werden, von denen m Teilgitter mit einer Atomart zu besetzen sind und $2^n - m$ Teilgitter mit der anderen Atomart. Für ein vorgeschriebenes Mischungsverhältnis kann also mit beliebiger Annäherung eine normale Verteilung angegeben werden.[2])

2. Von Masing[3]) und Borelius[4]) ist behauptet worden, daß scharfe Einwirkungsgrenzen in einer Mischkristallreihe auch bei regelloser Verteilung zweier Atom- oder Molekülarten auftreten können. Durch die Erfahrung wird diese Annahme nicht gestützt. Denn wenn die Verteilung zweier Molekülarten bestimmt eine regellose ist, wie in binären

1) M. v. Laue, Ann. d. Phys. 78. S. 167. 1925.

2) Mischkristalle und Atomverteilung. L. Voss, Leipzig 1919 und Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 107. S. 1. 1919.

3) G. Masing, Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 118. S. 293. 1920.

4) G. Borelius, Ann. d. Phys. 74. S. 216. 1924.

Gläsern ($SiO_2 + B_2O_3$), tritt eine bestimmte Einwirkungsgrenze nicht auf. Die berechneten und gefundenen vor der Einwirkung von Wasser geschützten B_2O_3-Mengen stimmen hinreichend überein.[1]) Ganz anders verhalten sich Mischkristallreihen, die hinreichend lange erhitzt wurden.

Der Modellversuch von Borelius mit 2000 Kugeln (Atomen) scheint mir einen Schutz der aktiven Atomart vorzutäuschen, der bei einer sehr viel größeren Kugelzahl nicht eintreten würde.

Gibt man auch zu, daß bei ungeordneter Verteilung scharfe Einwirkungsgrenzen auftreten könnten, so kann doch aus der ungeordneten Verteilung das Auftreten von Einwirkungsgrenzen bei bestimmten Mischungsverhältnissen: $^1/_8$, $^2/_8$, $^4/_8$ und $^6/_8$ Mol der schützenden Komponente, nicht abgeleitet werden, diese Grenzen ergeben sich aber zwanglos aus der normalen Verteilung.

3. Gegen die normale Verteilung der Atome in binären Mischkristallreihen hat man geltend gemacht, daß die ihr entsprechenden Interferenzlinien bei Durchleuchtung mit Röntgenlicht nicht auftreten, und M. v. Laue hat kürzlich gezeigt, daß noch bei großen Fehlern der normalen Verteilung jene Interferenzstreifen deutlich hervortreten sollten, da diese aber bei den Mischkristallen 0,25 Mol Au + 0,75 Mol Cu und 0,5 KCl + 0,5 KBr nicht gefunden sind, so könnte von der normalen Verteilung in Mischkristallen nicht die Rede sein. Darauf ist zu bemerken, daß bei Berücksichtigung aller diesbezüglichen Beobachtung und ihrer richtigen Bewertung man das Gegenteil behaupten darf.

a) Für den Mischkristall 0,25 Mol Au + 0,75 Mol Cu liegen widersprechende Beobachtungen vor. Bain will die der normalen Verteilung entsprechenden Interferenzen gefunden haben.

b) Für die Mischkristalle (KCl, KBr) gebildet aus den gesättigten Lösungen in Wasser bei 20° ist die normale Verteilung nicht zu erwarten, da sie sich nur im Mischkristall selbst im Temperaturgebiet des Platzwechsels, also bei etwa 600°, herstellen kann.

---

1) Mischkristalle und Atomverteilung, S. 14 u. Ztschr. f. anorg. u. allgem. Chem. 90. S. 297. 1914.

c) Für den Mischkristall 0,75 Mol Fe + 0,25 Mol Si sind die der normalen Verteilung entsprechenden Interferenzlinien von G. Pragmén[1]) gefunden worden. Die Mischkristallreihe reicht von 0 bis 0,28 Mol Si. Bei 0,25 Mol Si liegt auch die scharfe Einwirkungsgrenze eine Reihe chemischer Agentien auf die Siliziumstähle.

d) In der Mischungsreihe Pd–Cu tritt eine sehr merkwürdige Erscheinung auf.[2]) Die Mischkristalle von 0,4 bis 0,5 Mol Pd zeigen, nachdem sie getempert waren, ein raumzentriertes Gitter, das aus zwei einfachen kubischen Gittern besteht. Für das Mischungsverhältnis 0,5 Mol Pd wäre das eine dieser Gitter nur mit Pd-, das andere nur mit Cu-Atomen besetzt.

Zu diesem Schluß führte die Untersuchung des Mischkristalls mit 0,455 Pd, bei dem die berechneten Intensitäten, die jener Verteilung entsprechen, mit den gefundenen übereinstimmen.

Den Mischkristallen zwischen 0,0 bis 0,4 Pd und zwischen 0,5 bis 1,0 Mol Pd kommt dagegen das flächenzentrierte Gitter der beiden Komponenten zu.

Über die Entstehung der raumzentrierten Mischkristallreihe von 0,40 bis 0,50 Mol Pd ist folgendes bekannt.[3]) Die Kurve des Beginns der Kristallisation zeigt zwischen 0,35 bis 0,5 Mol Pd eine geringe Abweichung nach erhöhten Temperaturen gegenüber dem Verlauf der entsprechenden Kurve der Pd-ärmeren und Pd-reicheren Mischkristalle. Die Kurve des Endes der Kristallisation, deren Koordinaten schwieriger zu bestimmen sind, verläuft für die ganze Mischungsreihe ziemlich glatt. Zwischen 0,35 und 0,5 Mol Pd scheidet sich also eine andere abnorme Mischkristallreihe aus als aus den Pd-ärmeren und Pd-reicheren Schmelzen, was ganz dem röntgenographischen Befunde entspricht. Auch aus den Schmelzen der abnormen Mischkristallreihe scheiden sich entsprechend dem Temperaturintervall ihrer Kristallisation Schichtkristalle aus, in denen

---

1) G. Pragmén, Stahl und Eisen. 45. S. 299. 1925, vgl. auch A. Westgren, Ergänzungsband Kolloidzeitschrift 36. S. 48. 1925.

2) E. Holgersson u. S. Sedström, Ann. d. Phys. 75. S. 160. 1924.

3) R. Ruer, Ztschr. anorg. Chem. 51. S. 223. 1906.

sich dann beim Tempern mit der Zeit die normale Verteilung herstellt.

Da auch im Mischkristall mit 0,455 Mol Pd der eine nicht unerhebliche Abweichung von der Zusammensetzung 0,5 Mol Pd zeigt, die normale Verteilung für 0,5 Mol Pd zu erkennen ist, so ist darin eine Bestätigung des Ansatzes Hrn. M. v. Laues zu erblicken.

Es sind also in zwei Fällen die normalen Verteilungen auch auf röntgenographischem Wege nachgewiesen worden, nämlich für den Mischkristall 0,25 Si + 0,75 Fe und für den Mischkristall 0,5 Pd + 0,5 Cu. Es bleibt also nun die Aufklärung übrig, warum für den Mischkristall 0,25 Au + 0,75 Cu die Beobachter zu widersprechenden Resultaten gelangten.

Die Mischkristalle mit Molenbrüchen, die in einfachen rationalen Verhältnissen zueinander stehen, gleichen ihrer Zusammensetzung und ihrer Atomverteilung nach den Kristallarten singulärer Zusammensetzung (Verbindungen), sie unterscheiden sich aber von diesen durch ihre Stellung in einer Mischkristallreihe und durch ihre Bildungsweise. Eine Kristallart singulärer Zusammensetzung bildet sich aus ihrer Schmelze bei einer bestimmten Temperatur, und hierbei stellt sich im Kristall sofort die normale Verteilung her, ein Mischkristall aber bildet sich aus seiner Schmelze in einem Temperaturintervall, und zwar bestehend aus Schichten verschiedener Zusammensetzung, also als Schichtkristall, in dem sich die normale Verteilung erst mit der Zeit durch innere Diffusion ausbildet.

(Eingegangen 19. Dezember 1925.)

5. *Totalstrahlung und spezifischer Widerstand des Wolframs bei Glühtemperaturen;* *von W. Geiss.*

Infolge der großen technischen Bedeutung, welche das Wolfram in der Glühlampen- und Radioindustrie gewonnen hat, sind dessen physikalische Eigenschaften recht häufig und eingehend untersucht worden. Noch im letzten Jahre sind ungefähr gleichzeitig von amerikanischer und holländischer Seite zwei größere Abhandlungen erschienen, welche über umfassende Messungen an Wolfram bis zu den höchsten Glühtemperaturen berichten. Beide Arbeiten, sowohl die von W. E. Forsythe und G. Worthing[1]), als auch die von C. Zwikker[2]) haben auch die ältere Literatur weitgehend berücksichtigt, so daß für Nachweise auf diese Arbeiten verwiesen sei.

Beide Abhandlungen berichten natürlich auch über Messungen der Totalstrahlung und des spezifischen Widerstandes; allerdings stimmen ihre Ergebnisse nicht gut überein. Bei der jeweils gleichen Totalstrahlung η finden Forsythe und Worthing für den spezifischen Widerstand ϱ einen etwa 5 Proz. höheren Wert als Zwikker.

Dies muß um so mehr auffallen, als die Bestimmung der Totalstrahlung als Funktion des spezifischen Widerstandes zu den einfachsten physikalischen Messungen gehört; es handelt sich letzten Endes nur um die Aufnahme der Stromspannungskurve eines im Vakuum glühenden Drahtes und um die Messung seiner Abmessungen. Die einzige Komplikation wird durch Korrektionen der Enden des Drahtes, welche in der Nähe der Stromzufuhrdrähte einen Temperaturabfall aufweisen, verursacht.

Nachdem Zwikker untersucht und festgestellt hat, daß die Strahlung bei verschiedenen Drähten dieselbe ist — er hat neben den von ihm benutzten sogenannten Batterseadrähten

1) W. E. Forsythe u. G. Worthing, The Astrophysical Journal 1925.
2) C. Zwikker, Dissertation, Amsterdam 1925.

der Philips' Glühlampenfabriken auch Messungen am Nonsagdraht der General Electric Co. Amerika vorgenommen —, blieb dieser Unterschied unerklärlich.

Im folgenden seien deshalb unsere eigenen Messungen mitgeteilt, welche unter etwas geänderten Versuchsbedingungen gemacht worden sind.

Um soviel wie möglich frei zu sein von etwaigen Fehlern in der Berechnung der Endkorrektionen, haben wir einen relativ langen Draht genommen, bei welchem der Einfluß der Enden vernachlässigbar klein ist. Außerdem wurden die Spannungsdrähte sehr dünn gewählt und einige Zentimeter von den Stromzufuhrdrähten angebracht.

Der benutzte Draht, ein Nonsagdraht von Philips, hatte einen Durchmesser $\emptyset = 101{,}7\ \mu$, welcher Wert durch Wägung unter Benutzung des spezifischen Gewichtes $s = 19{,}35$ gefunden wurde. Der Draht wurde unterm Mikroskop sorgfältig auf Ziehfurchen untersucht und ebenso auf etwaige Abweichungen vom kreisrunden Querschnitt, da deren Vorhandensein die Oberfläche des Drahtes vergrößert. Die Länge des Drahtes betrug etwa 90 cm. Am einen Ende war er in einem Platinstromzufuhrdraht fest eingeklemmt, zwischen dem andern Ende und dem zweiten Zufuhrdraht war eine Wolframspirale angebracht, welche dazu diente, den im glühenden Zustande sich ausdehnenden Faden einigermaßen gespannt zu halten. Von beiden Drahtenden etwa 6 cm entfernt war je eine Spirale von 5—6 Windungen aus 20 μ dickem Wolframdraht fest um den Draht gewunden, deren freie Enden zum Spannungsmesser führten. Die Länge des Wolframdrahtes zwischen den beiden Spannungsabnahmedrähten betrug 773 mm. Das Ganze war in ein 1 m langes Glasgefäß eingeschmolzen, welches gut evakuiert wurde. Der Draht wurde 12 Stunden lang bei etwa 2400° K geglüht, während dieser Zeit stand das Gefäß dauernd mit der Vakuumpumpe in Verbindung, zugleich wurde die Glaswand auf etwa 360° C erhitzt.

Hiernach wurden die Strom- und Spannungsmessungen sowohl bei zu- als auch bei abnehmender Spannung mit Hilfe eines Kompensationsapparates vorgenommen. Die daraus berechneten Watts je Oberflächeneinheit η W/cm² und der spezifische Widerstand ϱ Mikroohm · cm sind in Tab. 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

$\mu\,\Omega \cdot$ cm	W/cm²	$\mu\,\Omega \cdot$ cm	W/cm²	$\mu\,\Omega \cdot$ cm	W/cm²
19,3	0,217	39,8	5,65	57,6	27,5
20,2	0,253	42,5	7,55	59,8	32,2
21,0	0,345	45,3	9,95	61,0	34,5
25,0	0,685	47,3	12,0	62,2	37,5
27,3	1,02	48,1	12,8	64,6	43,5
29,7	1,48	49,7	14,8	68,3	53,8
31,3	1,92	51,2	16,8	71,6	64,5
33,3	2,53	53,0	18,3	74,2	73,7
37,6	4,39	55,5	23,5	75,2	78,3

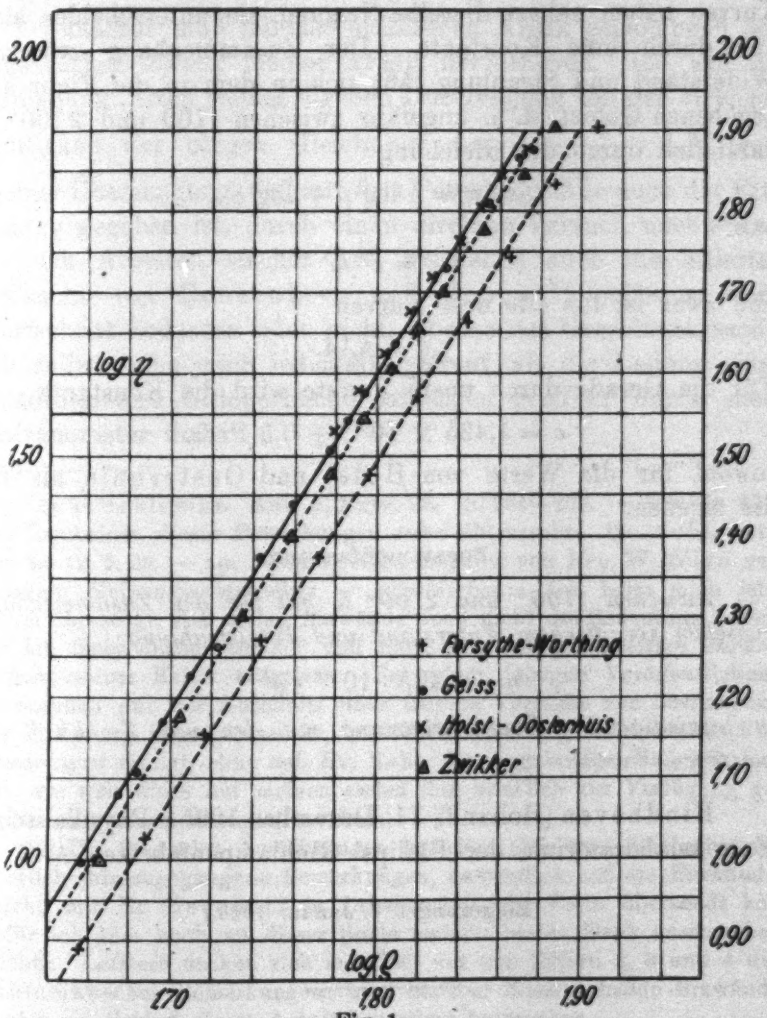


Fig. 1.

In vorstehender Figur sind in doppeltlogarithmischem Koordinatensystem neben einem Teil der hier gefundenen Resultate diejenigen von Forsythe und Worthing, von Zwikker und die unveröffentlichten Messungen von Holst und Oosterhuis (1915) eingetragen.

Durch die Punkte von Holst und Oosterhuis und die eigenen läßt sich zwanglos eine Gerade ziehen, eine andere Gerade durch die Punkte von Zwikker und schließlich eine dritte durch diejenigen von Forsythe und Worthing. Alle Kurven haben nahezu dieselbe Neigung, sie unterscheiden sich nur durch eine Konstante. Der Zusammenhang zwischen Widerstand und Strahlung läßt sich in dem in der Figur angegebenen Gebiet, d. h. ungefähr zwischen 1700 und 2700° K darstellen durch die Gleichung

$$\log \eta = b \log \varrho + \log c \tag{1}$$

bzw.

$$\eta = c \cdot \varrho^{b} \tag{2}$$

und zwar ist für alle drei Kurven

$$b = 4{,}14.$$

Für die Gerade durch unsre Punkte wird die Konstante

$$c = 1{,}425 \times 10^{-6} \pm 0{,}5 \text{ Proz.}$$

sowohl für die Werte von Holst und Oosterhuis als für die eigenen.

Zusammenfassung.

Zwischen 1700° und 2700° K gilt für den Zusammenhang zwischen spezifischem Widerstand und Totalstrahlung:

$$\eta = 1{,}425 \cdot 10^{-6} \cdot \varrho^{4{,}14}$$

in befriedigender Übereinstimmung mit den von Zwikker gemessenen Werten.

Eindhoven (Holland), 11. Dezember 1925. Physikalisches Fabrikslaboratorium der Philips' Glühlampenfabriken A.-G.

(Eingegangen 8. Januar 1926.)

6. *Hrn. T. Schlomkas Bemerkungen*[1] *zu meiner Arbeit: „Über den unmittelbaren Nachweis der elektrischen Erdladung“; von Carl Ramsauer.*

Zunächst muß ich der erfahrenen Kritik gegenüber[2]) den eigentlichen Zweck meiner Arbeit hervorheben. Ich will die Erdladung „trotz meiner eigenen Überzeugung von der strengen Gültigkeit der obigen Gleichung“ $4\pi\sigma = -\frac{dV}{dh}$, d. h. trotz meiner Überzeugung, daß mit dem Potentialgefälle auch die Erdladung gegeben ist, durch einen direkten Versuch nachweisen.

Ob Arbeiten solcher Art, zu denen auch die zitierten Versuche von Benzenberg und Foucault gehören, einen Fortschritt bedeuten oder nicht, ist eine Art Geschmackssache, ich selbst habe mich jedenfalls gefreut, als die Ladung eines Quadratmeters Erdoberfläche sozusagen greifbar durch mein Galvanometer floß.

---

1) T. Schlomka, Ann. d. Phys. 78. S. 204—208. — Ich bin über das Erscheinen dieser Bemerkungen sehr überrascht. Hr. Schl. hatte mir am 12. 5. 25. — am *Schlusse* eines längeren von Hrn. W. Wien veranlaßten Meinungsaustausches — geschrieben: „Ich habe mich jetzt davon überzeugt, daß meine Einwände doch nicht die Bedeutung haben, die ich ihnen bisher zumaß“ und hatte mir die gleichzeitige *Zurückziehung* seiner Kritik mitgeteilt. Bei seiner jetzigen Veröffentlichung ist sachlich nur der Abschnitt über frühere Versuche zur Bestimmung der Erdladung hinzugekommen, in der Formulierung sind manche Verbesserungen erfolgt, ohne daß Hr. Schl. die Angabe für nötig gehalten hat, wie weit diese auf meinen ersten ihm brieflich zur Verfügung gestellten Gegenbemerkungen beruhen.

2) Die folgenden Ausführungen beziehen sich zum Teil auch auf brieflich mir zugegangene Bemerkungen, namentlich auf die Einwände, welche mir Hr. Benndorf in liebenswürdigster Form übersandt hat, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen möchte. Letztere decken sich zum Teil mit den Ziffern 2, 3 und 4 der Schlomkaschen Bemerkungen; zwei darüber hinausgehende Einwände werden am Schluß dieser Arbeit besonders besprochen.

Bei diesem Zweck der Arbeit kommt es vor allem auf zwei Punkte an, auf Anschaulichkeit und Unmittelbarkeit.

Aus diesem Grunde habe ich den Begriff der Atomneutralität eingeführt, der zwar nichts anderes ist, als der Begriff der Ladungslosigkeit, vor diesem aber den Anschluß an die einzig realen elektrischen Grundvorstellungen und die unmittelbare Anschaulichkeit voraus hat. Ich glaube, daß die Berechtigung dieses neuen Begriffes schon durch die absolute Klarheit meiner Frage bewiesen wird: „Wie viele Elektronen über oder unter dem atomneutralen Zustand besitzt ein gegebenes Oberflächenstück der Erde?“

Dieselben Gründe haben mich zu der Variation des Cavendishschen Versuches geführt. Es hat keinen Sinn, die Potentialtheorie in einer ihrer wichtigsten Endformeln zu ignorieren, im übrigen aber die geltenden theoretischen Vorstellungen und Schlußweisen ruhig zu benutzen. Es erschien mir deswegen wesentlich, auch die Atomneutralität des Leiterinneren „in diesem prinzipiellen Zusammenhang“ auf einen unmittelbaren anschaulichen Versuch zurückzuführen, der in anderm Zusammenhange ganz überflüssig sein würde.

Durch diese ganz ungewöhnliche Einstellung muß naturgemäß auch die Darstellungsweise wesentlich beeinflußt werden, was eine gerechte Kritik nicht übersehen darf. —

Zu den Einzelheiten der Kritik habe ich noch folgendes zu bemerken (die Ziffern beziehen sich auf die Veröffentlichung Hrn. Schl.s).

Zu 3. „Hr. R. ist nämlich der Ansicht, daß man bisher die Erde als relativen Bezugskörper für die Ladung betrachtet habe.“ Dies ist keineswegs der Fall. Schon die einzige Stelle, wo ich auf das elektrische Erdniveau, das für den eigentlichen Gedankengang gar keine Rolle spielt, ausführlicher eingehe, widerspricht dieser „Ansicht“ . . . . „weil alle Versuchsgrundlagen der Potentialtheorie ja gerade gegenüber dem Erdniveau als Bezugswert gewonnen sind, und weil der Potentialbegriff in seiner praktischen Anwendung stets nur relativen und niemals absoluten Charakter hat“. Außer dieser Stelle wird die Neutralität der Erde noch zweimal und zwar neben der Atomneutralität erwähnt, einmal um das Relative dieses Begriffes gegenüber der absoluten Atomneutralität hervor-

zuheben und ein anderes Mal in einem Zusammenhange, wo aus den oben dargelegten Gründen jede Schlußfolgerung oder Begriffsbestimmung zugunsten des direkten Versuchs *von vornherein* abgelehnt wird. Meine Ausdrucksweise in diesen beiden Fällen ist, namentlich infolge der unpassenden Bezeichnung „neutral" für das Potential der Erde, wie ich selbst zugebe, nicht glücklich und kann für sich allein zu einer Deutung im obigen Sinne führen, sie berechtigt aber nicht zu einem derartig positiv und allgemein gefaßten Vorwurf. Der Leser gewinnt unwillkürlich den Eindruck, daß ich diese seltsame Ansicht in aller Deutlichkeit zum Ausdruck gebracht und zu folgeschweren Trugschlüssen benutzt habe, was beides nicht der Fall ist.

Zu 4. Der Hinweis auf die auch auf ungeladene Körper im elektrischen Felde ausgeübten Kräfte ist richtig, diese Kräfte lassen sich aber leicht, wie Hr. Schl. selbst vorschlägt, durch die Fassung „im *unendlichen* homogenen Feld" berücksichtigen. — Wichtiger würde mir die Frage erscheinen, wie der experimentelle Nachweis dieses Zustandes durch solche Kräfte beeinflußt wird. Bei meinem Quadrantelektrometerversuch spielten sie jedenfalls keine Rolle, da sie durch die bekannte Nullpunktsverschiebung beim Anlegen der Hilfsspannung bereits berücksichtigt sind.

Zu 6. Hr. Schl. kritisiert einen Schluß, den ich gar nicht gezogen habe. Ich spreche hier von der negativen Gesamtladung der Erde auf Grund allgemeiner Erfahrungen, nicht auf Grund meiner Versuche an ein paar Quadratmetern. Das hätte Hr. Schl. — ganz abgesehen von der gänzlichen Unsinnigkeit eines solchen Schlusses — aus Punkt 5 der Zusammenfassung ersehen müssen, wo von einer Ausmessung der Gesamtladung „m^2 für m^{2}" die Rede ist. — Daß Messungen in den Polargebieten die landläufige Annahme über die negative Gesamtladung der Erdkugel wesentlich ändern können, ist richtig, aber zunächst doch noch völlig hypothetisch.

Zu 7. Die Angaben über frühere direkte Messungen der Erdladung sind an sich von großem Interesse, entsprechen in dieser Form aber nicht den Tatsachen. Nach Hrn. Schls. Darstellung ist Dellmann mit aller Klarheit von demselben Grundgedanken wie ich ausgegangen, während W. Thomson

(auf der gleichen Seite, auf welcher der von Hrn. Schl. zitierte Satz steht) von ihm sagt: „Durch ein Mißverständnis hat Dellmann selbst nicht erkannt, daß seine Beobachtungsmethode in der Tat darin besteht, einen Teil der Erde fortzunehmen usw.“ Ebenso dürfte Hr. Schl. nicht von „dem schon 1860 von S. W. Thomson angegebenen Verfahren“ sprechen. Thomson selbst sagt, wenige Zeilen nach dem von Hrn. Schl. zitierten Satz: „Auf die Idee, den Versuch mit einer platt auf die Erde gelegten Scheibe auszuführen, ist man nur zum Zweck der Verdeutlichung gekommen; sie ist offenbar in der Anwendung sehr unvorteilhaft.“ Thomson selbst lehnt es also geradezu ab, diese Idee zu einem Verfahren auszubilden. — Aber auch abgesehen hiervon ist meine Überdeckungsmethode von der Thomsonschen Prüfscheibenmethode, wenn man ein Gedankenexperiment schon als Methode bezeichnen will, so weit entfernt, wie zwei Methoden mit dem gleichen einfachen Endzweck nur sein können, während die Verwandtschaft mit dem rechnerisch komplizierten Dellmannschen Verfahren noch geringer ist. Es kann also wohl gesagt werden, daß ähnliche Grundgedanken schon früher aufgetreten sind, nicht aber, „daß Hrn. Ramsauers Methode den Luftelektrikern schon lange bekannt ist“, wenn nicht der Leser einen ganz falschen Eindruck erhalten soll. Im übrigen handelt es sich bei diesen weit zurückliegenden Versuchen und Vorschlägen nicht um Dinge, die, wie Hr. Schl. es darstellt, jedem Luftelektriker geläufig sind, was am besten daraus hervorgeht, daß Hr. Schl. selbst sie bei seiner ersten Einreichung an die Annalen (vgl. Anm. 1, S. 89) noch nicht aufgefunden hatte.

Auf die weiteren Einzelheiten dieser nach Fehler *suchenden* Kritik Hrn. Schl.s will ich nicht eingehen, ich will nur noch an zwei Beispielen zeigen, in welche nutzlosen Schulmeistereien sich diese Kritik verliert: Der Begriff des atomneutralen Zustandes ist nicht neu, weil Ebert schon von „neutralen Atomen“ spricht (S. 205); es muß bei der Kennzeichnung des atomneutralen Zustandes nicht vom Fehlen beschleunigender, sondern vom Fehlen verschiebender Kräfte gesprochen werden, da man sonst auch an drehende beschleunigende Kräfte denken könnte (S. 206). —

Zum Schlusse gehe ich noch kurz auf zwei Bemerkungen

Hrn. Benndorfs ein. Hr. B. kritisiert die sich öfter in der Literatur findende Berechnung des absoluten Erdpotentials aus der Erdladung im ersten Absatz meiner Arbeit, mit Recht, denn die Berechnung setzt stillschweigend voraus, daß die Erdkugel bei gegebener Ladung ohne Lufthülle allein im leeren Raume steht. Der zweite Einwand ist gegen die Ausführung des variierten Cavendishschen Versuchs gerichtet. Er beruht darauf, daß das Elektrometer bei der benutzten Schaltung (Verbindung der Hülle mit der Nadel) an sich zu unempfindlich sei. Das hat aber nach meiner Ansicht keine Bedeutung, da der Versuch das Fehlen der Ladung auf der Nadel bei der gewählten Anordnung jedenfalls mit aller Schärfe beweist, es zeigt vielmehr, daß die behauptete Ladungslosigkeit der Nadel trotz äußerer Aufladung selbst bei lückenhafter Hülle — der eigentliche Schutzmantel des Elektrometers war bei der Messung abgenommen worden, außerdem befinden sich die Hilfsspannungsbatterien ja außerhalb des Instruments — im wesentlichen schon eintritt.

Danzig, im Dezember 1925.

(Eingegangen 15. Januar 1926.)

7. *Zur Messung der Feinstruktur der Wasserstofflinien mit der Lummer-Gehrcke-Platte. Antwort zu den Bemerkungen des Hrn. Gehrcke*[1]*;* *von P. H. van Cittert.*

Verfassers Verhandlung über diesen Gegenstand hatte nur den Zweck, darauf hinzuweisen, daß es bei Messungen mit der Lummer-Gehrcke-Platte mehrere Gründe gibt für das Auftreten von Fehlern, so daß es notwendig ist, jede Messung mit einer Fehlerdiskussion zu begleiten. Wo es möglich ist, daß dieselben Autoren innerhalb eines Jahres Messungen des Abstandes der Komponente der Linie H_α publizieren, welche 0,117 Å[2]) bzw. 0,126 A[3]) als Resultat ergeben, ohne daß sie die möglichen Fehler besprechen oder nur mit einem Wort auf die Gründe dieses großen Unterschiedes hinweisen, schien es dem Verfasser nicht überflüssig den möglichen Fehlergründen nachzuspüren.

1. Was die Vor- und Nachteile des Stufengitters, bzw. der Lummer-Gehrcke-Platte anbelangt, gibt Verfasser zu, daß das Fehlen der Spaltkorrektion unzweifelhaft ein großer Vorzug der Lummer-Gehrcke-Platte ist. Demselben gegenüber jedoch steht, daß die Hauptkorrektion bei dem Stufengitter exakt bekannt ist, und unabhängig ist von der Anzahl und der Breite der wahrgenommenen Komponenten, während die Korrektion bei der Lummer-Gehrcke-Platte um so größer wird, je nachdem die Linien breiter und die Struktur komplizierter ist. Weiter ist beim Stufengitter die Hauptkorrektion nur abhängig von der Stelle der Linien im Apparat und nicht von den benachbarten Linien und also sehr einfach zu berücksichtigen. Bei der Lummer-Gehrcke-Platte dagegen hängt die Korrektion ab von der Umgebung und ist nur dann gut

1) Gehrcke, Ann. d. Physik, 78. 1925. S. 461.
2) Gehrcke und Lau, Ann. d. Physik, 65. 1921. S. 564.
3) Gehrcke und Lau, Ann. d. Physik, 67. 1922. S. 388.

anzubringen, wenn man mit einer Annahme über die Zahl, den Abstand und die Breite der Komponente anfängt. Überdies veranlaßt sie verhältnismäßig komplizierte Berechnungen. Bei der Messung mit der Lummer-Gehrcke-Platte von dem Intensitätsverlauf in die Komponente findet man immer zu breite und zu langsam abfallende Linien.

2. und 3. Daß die Formel

$$F(\gamma) = \int_0^\lambda f(\lambda) \cdot \frac{1 + r^2 p - 2 r p \cos 2\pi \frac{p\gamma}{\lambda}}{1 + r^2 - 2 r \cos 2\pi \frac{\gamma}{\lambda}},$$

nicht vom Verfasser sondern von Gehrcke abgeleitet worden ist, ist so selbstverständlich, daß Verfasser es für unnötig hielt, darauf auch nur mit einem Wort hinzuweisen. Auch die Tatsache, daß diese Formel schon öfters diskutiert worden ist, ist eine allbekannte. Jedoch wies Verfasser darauf hin, daß, während im allgemeinen die durch diese Formel bedingten Verbreiterungen klein sein könnten, es jedoch bei sehr breiten Spektrallinien möglich sei, daß sie zu erheblichen Korrektionen Anlaß gäben und also nicht ohne weitere Diskussion vernachlässigt werden dürften. In der unter 3. angeführten Arbeit, welche Verfasser zur Zeit seiner Publikation leider unbekannt war, zeigen Gehrcke und Lau selbst, daß dieser Fehlergrund nicht zu vernachlässigende Verbreiterungen verursachen kann. Sie unterlassen jedoch, darauf hinzuweisen, daß die 1921 publizierten Halbwertsbreiten möglicherweise mit diesem Fehler behaftet sein könnten. Auch weisen sie nicht darauf hin, daß auch der Abstand und die Höhe der Spitzen sich ändert. Im Gegenteil, sie behaupten ausdrücklich, daß diese unverändert blieben. Diese Arbeit ist zugleich ein Beweis, daß es immer nützlich sein kann eine Formel noch einmal zu betrachten, auch wenn sie schon vor 20 Jahren diskutiert worden ist.

4. und 5. Es war dem Verfasser nicht entgangen, daß die Anordnung eine andere als die gewöhnliche war. Jedoch war nicht ausdrücklich erwähnt worden, wie Gehrcke vorkommen läßt, daß die Dehnung *aufgehoben* war, aber nur, daß sie *gleichmäßiger* war. Aus den Photogrammen geht hervor, daß eine Dehnung allerdings vorhanden ist (Tafel II, a—e). Die Korrektion ist vom Verfasser berechnet worden unter der

Annahme, daß das in derselben Arbeit publizierte Registrogramm zu vergleichen ist mit den publizierten Messungen.

Daß bei den Berechnungen der kontinuierliche Untergrund bis zu 20 oder 30 Proz. willkürlich fortgelassen worden ist, widerspricht Gehrcke nicht. Wenn man eine andere Korrektion für den Untergrund anbringt, bekommt man ganz andere Resultate. Auch hierauf dürfte wohl einmal hingewiesen werden. Die Verbreiterung der Linien, und also auch die Vergrößerung der Halbwertsbreiten, ist schon unter 3. besprochen worden.

6. Über die Richtigkeit irgendeines Wertes von $\Delta\nu$ hat Verfasser sich überhaupt nicht ausgesprochen. Er hat nur darauf hinweisen wollen, daß die Messungen von Gehrcke und Lau *ohne Fehlerdiskussion* keine Entscheidung geben können über die Richtigkeit der Theorie.

Physikalisches Institut der Universität Utrecht.

(Eingegangen 18. Januar 1926.)

---

8. *Druckfehlerberichtigung zur Arbeit: „Elektrooptische Untersuchungen am Natriumdampf"; von H. Kopfermann und R. Ladenburg.*

(Ann. d. Phys. 78. S. 659—679. 1925.)

S. 668 Z. 13 von oben lies: die Halbweite der Linien betrug 0,02 Å.-E. (statt: die ganze Breite).

Daselbst Z. 19 von oben lies: $^1/_{20}$ (statt: $^1/_{10}$).

S. 673 Z. 7 von oben lies: die σ_2-Komponente ist γ-mal so intensiv wie die π-Komponente (statt: die σ-Komponente).

S. 677 Z. 4 von oben lies: für die Halbweite der Linien berechnet man 0,016 Å.-E. (statt: 0,008 Å.-E.).

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

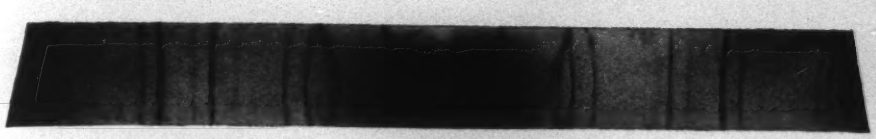


Fig. 1. Röntgendiagramm von Au. Eisenantikathode. Dicke des Präparats 1,0 mm. Die Berechnung des Diagramms ist in Tab. 1 und 2 gegeben.

Fig. 2. Röntgendiagramm von Ag. Eisenantikathode. Dicke des Präparats 1,5 mm. Berechnung des Diagramms in Tab. 3.

Fig. 3. Röntgendiagramm von Cu. Eisenstrahlung. Dicke des Präparats 1,6 mm. Über die Berechnung des Diagramms vgl. Tab. 5 und 6.

Fig. 4. Röntgendiagramm von Ni. Eisenantikathode. Präparatdicke 1,1 mm. Berechnung des Diagramms in Tab. 7.

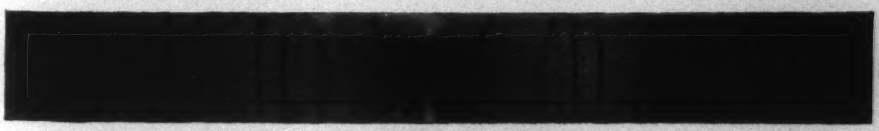


Fig. 7. Debye-Diagramm von 41,9 Proz. Ni (Eisenstrahlung). CuNi-Leg. Das Diagramm ist in Tab. 10 berechnet.

Fig. 8. Debye-Diagramm von 50,9 Atom-Proz. Ni. Eisenantikathode. Dicke des Präparats 1,4 mm.

Inhalt.

Seite

1. Helmuth Kulenkampff. Vergleichende Untersuchungen über die Energie und die luft-ionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge 97

2. Otto Eich. Untersuchung von Kolloidpartikeln in Wechselfeldern verschiedener Frequenzen 143

3. Helene Rieth, geb. Marx. Über die künstliche Doppelbrechung in zylindrischen Glaskörpern bei Einwirkung äußerer Drucke 145

Die Redaktion der Annalen wird von den umseitig genannten Herren besorgt. Den geschäftlichen Teil hat Herr Geh. Hofrat Prof. W. Wien übernommen, an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: München, Kolberger Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in den Korrekturen den beim Druck für sie verwendeten Raum nicht zu überschreiten.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, welche vom Verlag bekannt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenfrei. Falls ausnahmsweise mehr gewünscht werden, so muß dies bei Rücksendung des ersten Korrekturbogens an die Druckerei auf dessen erster Seite bemerkt werden. Alle anderen, die Sonderabdrücke betreffenden Mitteilungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Anderweitiger Abdruck der für die Annalen bestimmten Abhandlungen oder Übersetzung derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist ist nur mit Genehmigung der Redaktion und Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Zeichnungen sind in möglichst sorgfältiger Ausführung den Abhandlungen auf besonderen Blättern beizulegen (nicht in das Manuskript selbst einzuzeichnen). Da die Figuren sonst möglichst in den Text eingefügt werden sollen, ist die Stelle des Manuskriptes recht genau anzugeben, wo sie hingehören.

Bücher sind am Rande oder unten auf den Seiten des Manuskriptes (nicht in dem Text selbst) und zwar möglichst in der in den „Fortschritten der Physik“ üblichen Form mit Angabe des Namens und Vornamens, des Band-, Seiten- und Jahreszahl anzuführen.

1926. № 2.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Vergleichende Untersuchungen über die Energie und die luft-ionisierende Wirkung von Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge;*

von Helmuth Kulenkampff.

(Münchener Habilitationsschrift.)

I. Vorbemerkungen.

1. *Ziel der Untersuchung.* Für Messungen an Röntgenstrahlen sind diejenigen Methoden, welche direkt die Energie der Strahlung zu bestimmen gestatten, im allgemeinen zu unempfindlich und man ist deshalb auf indirekte Methoden angewiesen. Von solchen kommen für physikalische Zwecke wohl allein die photographische und die ionisierende Wirkung der Strahlen in Betracht. Es ist nun vielfach von Wichtigkeit, zu wissen, wieweit hierdurch ein Maß der Strahlungsenergie definiert wird; insbesondere ist dieses Problem von Interesse für die Ionisierungsmessung, da gerade für Intensitätsmessungen diese im allgemeinen die besser geeignete ist. Man wird nämlich — in großen Zügen — die Anwendungsgebiete beider Methoden gegeneinander so abgrenzen können, daß Messungen mit der photographischen Platte am Platze sind bei Problemen geometrischer Natur, also etwa bei Wellenlängenbestimmungen, die Ionisierungsmethode dagegen dann, wenn Intensitäten gemessen oder verglichen werden sollen.

Wir wissen, daß die Energie der Röntgenstrahlen und die bei der Bestrahlung in einem Gase erzeugte Ionenzahl einander proportional sind, solange die Wellenlänge der Strahlung konstant gehalten wird, d. h. daß die Energie der Strahlung durch

$$E = \varepsilon \cdot n_i$$

gegeben ist, wenn mit n_i die Anzahl Ionen bezeichnet wird, die bei der Absorption der Strahlen in dem betreffenden Gas gebildet wird. Es drückt sich in dieser Proportionalität die gleiche Gesetzmäßigkeit aus, welche im Falle des lichtelektri-

schen Effektes die Proportionalität mit der auffallenden Lichtintensität bei konstanter Wellenlänge bestimmt.

Darüber hinaus entsteht nun aber die Frage, ob und in welcher Weise der Faktor ε von der Wellenlänge der Strahlung abhängt, eine Frage, die a priori nicht beantwortet werden kann. Dabei ist die Kenntnis gerade dieses Zusammenhanges für zahlreiche Probleme von größter Wichtigkeit, besonders, seitdem in den letzten Jahren die Untersuchungen über die Intensitätsverhältnisse in den Linienspektren sowohl als auch im kontinuierlichen Spektrum an Interesse gewonnen haben. Alle derartigen Messungen bleiben unbestimmt, solange es nicht möglich ist, die Intensität von Strahlen verschiedener Wellenlänge, gemessen durch die ionisierende Wirkung, in richtigem Energiemaß anzugeben.

Ich habe deshalb schon vor längerer Zeit, im Anschluß an meine Untersuchungen über das kontinuierliche Röntgenspektrum[1]), die experimentelle Bestimmung des Faktors ε in Abhängigkeit von der Wellenlänge der Strahlung in Angriff genommen, und zwar speziell für die Ionisierung in Luft. Erst dadurch werden die Ergebnisse der genannten Untersuchung wirklich brauchbar: die in der vorliegenden Arbeit festgestellte Tatsache, daß ε von der Wellenlänge unabhängig ist, sichert den dort aufgefundenen Gesetzen für die Energieverteilung im Spektrum wahre Gültigkeit. Es kam mir deshalb zunächst darauf an, die Bestimmung von ε in dem früher untersuchten langwelligen Gebiete auszuführen, sie sodann aber auf den allgemein zumeist untersuchten Spektralbereich auszudehnen. Diesen wird man etwa zwischen 0,3 und 2,5 Å.-E. annehmen dürfen; kürzere und längere Wellen bereiten quantitativen Messungen andersartige erhebliche Schwierigkeiten. Aus experimentellen Gründen mußten allerdings die Grenzen beiderseits etwas enger gezogen werden.

Eine erste zahlenmäßige Bestimmung des Zusammenhanges zwischen Strahlungsenergie und der in Luft erzeugten Ionenzahl haben Rutherford und Mc Clung[2]) schon im Jahre 1900 ausgeführt, die allerdings nicht die Anforderungen erfüllt, die wir heute an eine derartige Messung stellen müssen

1) H. Kulenkampff, Ann. d. Phys. **69**. S. 548. 1922.

2) E. Rutherford und Mc Clung, Proc. Roy. Soc. A **67**. S. 24. 1900; Physikal. Ztschr. **2**. S. 53. 1900.

und können. Die Wellenlänge wurde nicht variiert; zudem war auch die Strahlung keineswegs homogen, so daß, wie aus dem Folgenden ersichtlich ist, eine auch nur einigermaßen zuverlässige Bestimmung der Ionisierungswirkung kaum möglich erscheint. Das Problem ist dann wohl mehrfach erörtert, aber erst vor wenigen Jahren von Boos[1]) wieder experimentell in Angriff genommen worden. Der Methode nach kann jedoch diese Arbeit nur angenäherte und qualitative Anhaltspunkte geben. Im Verlauf meiner Untersuchungen erschien sodann eine weitere Arbeit über diesen Gegenstand von Grebe und Kriegesmann[2]), die, ebenso wie die von Boos, im kurzwelligen Gebiet zwischen 0,5 und 0,15 Å.-E. ausgeführt wurde und dort übereinstimmend mit Boos einen Anstieg von ε mit abnehmender Wellenlänge zeigt; wir werden auf einige Einzelheiten unten noch zurückkommen.

Wie ich nach Abschluß meiner Messungen erfuhr[3]), hat Grebe seine Untersuchungen neuerdings auch nach langen Wellen weiter ausgedehnt und zwischen 0,5 und 1,5 Å.-E. für ε einen von der Wellenlänge unabhängigen Wert erhalten, in erfreulicher Übereinstimmung mit meinen Ergebnissen.

2. *Methode der Untersuchung.* Bei den großen Schwierigkeiten einer direkten Messung der Strahlungsenergie liegt es nahe, nach irgendeiner Methode zu suchen, welche die Bestimmung von ε auf einem indirekten Wege auszuführen gestattet. Aber ich glaube nicht, daß sich eine solche finden läßt, die nicht irgendeiner als a priori richtig angenommenen Voraussetzung bedarf. So basiert eine von Kossel[4]) vorgeschlagene Methode auf der Annahme, daß der Wirkungsgrad der Fluoreszenzstrahlungserregung unabhängig sei von der Wellenlänge der erregenden Strahlung. Diese Annahme scheint zwar fast selbstverständlich zu sein, wird aber doch durch Messungen von Sadler[5]) nicht bestätigt, der einen mit der Wellenlänge

1) B. Boos, Ztschr. f. Phys. **10**, S. 1. 1922.

2) L. Grebe, Physikal. Ztschr. **25**. S. 599. 1924; L. Grebe und L. Kriegesmann, Ztschr. f. Phys. **28**. S. 91. 1924; L. Kriegesmann, Ztschr. f. Phys. **32**. S. 542. 1925.

3) Durch eine briefliche Mitteilung des Hrn. Prof. Grebe vom 26. XI. 1925, deren Verwertung an dieser Stelle er mir freundlichst gestattete.

4) W. Kossel, Ztschr. f. Phys. **19**. S. 333. 1923.

5) C. A. Sadler, Phil. Mag. **19**. S. 107. 1909, und **22**. S. 447. 1911.

abnehmenden Wirkungsgrad fand. Diesem Befund sucht Kossel durch eine nicht ganz einwandfreie Beweisführung gerecht zu werden: Sadlers Messungen wurden nach der Ionisationsmethode ausgeführt, und Kossel nimmt an, daß diese das Intensitätsverhältnis von Strahlen verschiedener Wellenlänge nicht richtig wiedergibt, unsere Größe ε also von der Wellenlänge abhängig sei. Er muß also damit in den Beweis für die Brauchbarkeit der Methode gerade diejenige Größe einführen, die gemessen werden soll.

Kossel berechnet hier ε indirekt aus der Luftionisierung durch Kathodenstrahlen, im Anschluß an eine zuerst von Holthusen[1]) angestellte Überlegung, die auf der Annahme beruht, daß die direkte Wirkung der Röntgenstrahlung sich, für jedes Quant $h\nu$, auf die photoelektrische Bildung nur *eines* schnellen Elektrons beschränkt, welches seinerseits dann die beobachtete Ionisierung bewirkt. Sie ist zweifellos richtig und würde wohl den einfachsten und vielleicht zuverlässigsten Weg zu einer theoretischen Berechnung von ε bieten, wenn genaue Zahlen über die Ionisierung durch schnelle Kathodenstrahlen bekannt wären. Soweit solche dem vorhandenen Beobachtungsmaterial zu entnehmen sind, läßt sich zeigen, daß die auf diese Weise berechneten Werte für die Ionisierungswirkung der Röntgenstrahlen in guter Übereinstimmung mit den experimentall ermittelten stehen. Holthusen selbst, und nach ihm Kossel, die ihren Rechnungen die von Lenard[2]) angegebenen Zahlen für die Ionisierungswirkung schneller Kathodenstrahlen zugrunde legen, kommen zu völlig abweichenden Ergebnissen; es muß dies wohl darauf zurückgeführt werden, daß die Lenardschen Zahlen, berechnet auf Grund seiner Annahme über die Begrenzung der Strahlenlänge durch „Absorption" und nicht durch Geschwindigkeitsverluste, nicht richtig sind.[3])

Die hier zutage tretende Unsicherheit zeigt, daß auch diese Überlegung eine direkte Messung nicht ersetzen kann. Soll eine solche von allen Voraussetzungen frei sein, so muß

1) H. Holthusen, Fortschr. a. d. Geb. d. Röntgenstr. 26. S. 211. 1919.

2) P. Lenard, Quantitatives über Kathodenstrahlen. Heidelberg 1918, Tab. IV.

3) Näheres hierüber soll in einer demnächst erscheinenden weiteren Arbeit ausgeführt werden.

man die Energie der Röntgenstrahlen direkt durch ihre Wärmewirkung messen. Ich habe dazu aus Gründen, die unten näher besprochen werden, eine Thermosäule benutzt. Bei einer bestrahlten Fläche von rund 1,5 cm^2 gab diese, in Verbindung mit einem empfindlichen Panzergalvanometer, einen Ausschlag von 1 mm — ebenso groß ist die Ablesegenauigkeit — bei einer auffallenden Energie von $7{,}5 \cdot 10^{-9}$ cal/sec. Da man für eine exakte Messung einen Ausschlag von 40—50 mm fordern muß, muß eine Strahlungsenergie von mindestens $3 \cdot 10^{-7}$ cal/sec zur Verfügung stehen.

Ursprünglich war beabsichtigt, zur Messung die streng monochromatische K_α-Linie verschiedener Metalle, durch Kristallreflexion aus dem Spektrum ausgesondert, zu benutzen, aber es war mir nicht möglich, mit den verfügbaren Mitteln diese in erforderlicher Stärke zu erzeugen. Die Untersuchungen mußten deshalb mit der spektral nicht zerlegten Gesamtstrahlung der Röhre ausgeführt werden, die jedoch durch geeignete Filter möglichst weitgehend homogen gemacht werden sollte. Man erreicht dies in bekannter Weise am besten dadurch, daß man ein Antikathodenmaterial benutzt, dessen K_α-Linie in den jeweils gewünschten Spektralbereich fällt, und daß man sodann die Gesamtstrahlung durch ein Filter schwächt, dessen K-Absorptionsgrenze etwas kurzwelliger als diese Linie ist. Durch ein solches wird die K_α-Linie verhältnismäßig wenig geschwächt, während die kürzeren Wellen, insbesondere die K_β- und K_γ-Linie, sehr stark absorbiert werden, da an der Grenze der Absorptionskoeffizient sprunghaft auf den etwa 6—8fachen Wert steigt. Der langwellige Teil der Strahlung wird in normaler Weise unterdrückt, entsprechend der stetigen Zunahme des Absorptionskoeffizienten mit der dritten Potenz der Wellenlänge.

Durch genügende Dicke des Filters läßt sich schließlich auf diese Weise eine weitgehend monochromatische Strahlung erzielen, jedoch ist der Filterung dadurch bald wieder eine Grenze gesetzt, daß die restliche Intensität zu gering wird. Die Verhältnisse lassen sich auch nicht durch eine Steigerung der Röhrenspannung verbessern, obwohl damit die K-Linie relativ zum kontinuierlichen Untergrund immer stärker hervortritt. Es würde dann nämlich so kurzwellige Strahlung ausgesandt werden, daß für sie der Absorptionskoeffizient wieder

kleiner als der der K_a-Linie wird; von diesem Punkte an würde also eine stärkere Filterung gerade die gewünschte Linienstrahlung mehr unterdrücken. Man sieht leicht, daß aus diesem Grunde die Spannung nur etwa bis zur doppelten Anregungsspannung der Linie erhöht werden darf.

Ich habe den Eindruck, daß der Anteil der kontinuierlichen Strahlung, der bei dieser Filtermethode übrig bleibt, vielfach unterschätzt wird, und zwar auch dann, wenn die Bedingungen günstiger liegen als bei meinen Untersuchungen.

Für die Frage einer etwaigen Wellenlängenabhängigkeit von ε allerdings würde es wohl genügen, wenn man die mittlere Wellenlänge auch nur angenähert angeben kann. Handelt es sich jedoch darum, zu bestimmen, welcher Bruchteil der Strahlung in der Thermosäule oder in der Luftstrecke der Ionisierungskammer absorbiert wird, so ist die genaue Kenntnis der spektralen Zusammensetzung der Strahlung von ausschlaggebender Bedeutung. Da sich der Absorptionskoeffizient etwa proportional der dritten Potenz der Wellenlänge ändert, ist es bedenklich, wie es häufig geschieht, den für die K_a-Linie geltenden Wert als auch für die Gesamtstrahlung gültig anzunehmen und damit den absorbierten Bruchteil zu berechnen. Naturgemäß kann sich durch zufälligen Ausgleich zwischen kurz- und langwelligem Teil ergeben, daß dieser Wert der richtige ist; es wird dies um so eher zutreffen, je stärker die Strahlung gefiltert ist. Eine Prüfung in dieser Hinsicht scheint mir aber, wenn zuverlässige Resultate erzielt werden sollen, stets unerläßlich, wenn auch eine derartige Untersuchung mit erheblichem Arbeitsaufwand verbunden ist. Ich habe deshalb, unabhängig von der eigentlichen Energiemessung, in jedem Falle die spektrale Zusammensetzung der gefilterten Strahlung mit einem Ionisationsspektrometer bestimmt (Ziff. 11). Verfährt man so, dann ist diese Methode — ich möchte das besonders betonen — ebenso genau wie eine Messung mit streng monochromatischer Strahlung.

II. Die Vorbedingungen für richtige Messung der Energie und der Ionisierung.

3. *Allgemeine Richtlinien zur Energiemessung.* Die hier gestellte Aufgabe verlangt auf der einen Seite irgendeine Vorrichtung, durch welche die gesamte Energie der Röntgen-

strahlen — oder ein von vornherein angebbarer Bruchteil — als Wärmeenergie gemessen werden kann; auf der anderen Seite soll dagegen gerade festgestellt werden, welcher —zunächst unbekannte — Bruchteil zur Ionisierungsarbeit an den Gasmolekülen aufgebraucht wird. Auch in diesem zweiten Falle führt der Prozeß im weiteren Verlaufe zum Umsatz in Wärmeenergie; man kann beide Fälle kurz so charakterisieren, daß im ersten nur Anfangs- und Endzustand betrachtet werden, während wir uns im zweiten gerade für eine bestimmte Phase der mehrstufigen Energieumwandlung interessieren.

Beim Durchgang durch Materie werden die Röntgenstrahlen durch zwei Erscheinungen geschwächt: diffuse Zerstreuung und reine Absorption. Soweit man, bei nicht zu harter Strahlung, von der geringen Änderung der Wellenlänge bei der Streuung — Comptoneffekt — absehen kann, bedeutet diese keinerlei Umwandlung der Strahlungsenergie. Nur soweit die Streustrahlung ihrerseits etwa absorbiert wird, unterliegt sie eben dem Energieumsatz, den wir als Absorption bezeichnen: die photoelektrische Ablösung von Elektronen aus den bestrahlten Atomen. Hier verschwindet die Strahlung; ihre Energie findet sich als kinetische Energie der Elektronen wieder, soweit sie nicht zur Ablösung verbraucht wurde. Als Äquivalent hierfür senden die so ionisierten Atome ihrerseits Strahlung aus (Fluoreszenzstrahlung), deren Wellenlänge nach der Stokesschen Regel größer als die der auffallenden Strahlung ist.

Soll also die gesamte Energie der Strahlung gemessen werden, so muß man dafür Sorge tragen, daß die sekundäre Streu- und Fluoreszenzstrahlung möglichst gering wird, oder daß sie, soweit dies nicht erreichbar ist, möglichst vollständig ebenfalls innerhalb des Materials absorbiert wird. Es wird dann schließlich die ganze Strahlungsenergie in kinetische Energie der Elektronen umgesetzt; von dieser aber ist aus Messungen an Kathodenstrahlen bekannt, daß sie weiterhin in Wärmeenergie umgewandelt wird, und zwar vollständig bis auf den praktisch zu vernachlässigenden Bruchteil von der Größenordnung 1 Prom., der erneut als Röntgenstrahlung in Erscheinung tritt. Man hat auch hier nur dafür Sorge zu tragen, daß Photoelektronen in merklicher Zahl aus dem Material nicht austreten können.

Die hier skizzierten Vorgänge müssen nun Berücksichtigung finden bei der Konstruktion einer Vorrichtung, mit der praktisch die Strahlungsenergie gemessen werden soll. Die möglichen Verluste durch Sekundärstrahlung lassen sich berechnen, wenn der Streukoeffizient und die Absorptionskoeffizienten der primären und der sekundären Strahlung für das betreffende Material bekannt sind, insbesondere läßt sich ein oberer Grenzwert leicht angeben. Die etwas unbequemen Formeln brauchen hier nicht wiedergegeben zu werden, da sich die Verhältnisse qualitativ auch ohne Rechnung überblicken lassen. Wir wollen dabei gleich annehmen, daß die Energie durch die Erwärmung eines dünnen Metallbleches gemessen werden soll.

1. Der Verlust durch austretende Fluoreszenz- oder Photokathodenstrahlung wird um so geringer, je größer ihr Absorptionskoeffizient α_F bzw. α_K gegenüber dem der Primärstrahlung α_0 ist.

2. Ebenso ist der Verlust durch Streustrahlung um so geringer, je kleiner der Streukoeffizient σ gegenüber α_0 ist, da die Schwächung der Primärstrahlung in gegebener Schichtdicke durch Streuung bzw. durch Absorption durch das Verhältnis σ/α_0 bestimmt ist.

3. Absorption und Zerstreuung sind Volumeffekte und von der Sekundärstrahlung wird ein um so kleinerer Teil aus der Metalloberfläche austreten, je größer die Tiefe ist, in der sie entsteht. Im besonderen Maße gilt dies für die Fluoreszenz- und die Photokathodenstrahlung, wenn die Forderung 1 erfüllt ist: sie kann dann nur aus einer dünnen Oberflächenschicht austreten, während der größere Teil der Primärstrahlung erst in tieferen Schichten absorbiert wird.

Es ist somit zu fordern, daß das bestrahlte Metallblech eine gewisse Mindestdicke hat, und zwar ist diese Forderung durchaus wesentlich. Die Erfüllung von 1 allein genügt nicht: im Grenzfall Schichtdicke $= 0$ wird, unabhängig von den Werten der Absorptionskoeffizienten, das Verhältnis der austretenden zur absorbierten Strahlung $= 1$. Der Verlust durch Streustrahlung beträgt in diesem Falle σ/α_0; mit wachsender Schichtdicke nimmt auch er ab.

Die Forderungen 1 und 2 sind durch Auswahl eines passenden Materials zu erfüllen. Dabei braucht auf α_K keine

Rücksicht genommen zu werden, da der Absorptionskoeffizient für Kathodenstrahlen ohnehin stets erheblich größer ist als der für Röntgenstrahlen der zugehörigen Wellenlänge. Dem letzteren gegenüber ist der Absorptionskoeffizient der Fluoreszenzstrahlung dann groß, wenn alle im Primärstrahl vorkommenden Wellenlängen hinreichend kleiner sind als die der härtesten noch angeregten Eigenstrahlung des Metalls. Man würde dem am einfachsten Rechnung tragen können durch Wahl eines sehr leichten Metalls, etwa Aluminium; jedoch steht dem entgegen, daß einmal Al-Bleche eine recht unbequeme Dicke haben müssen, wenn sie harte Strahlen noch wesentlich absorbieren sollen, und daß ferner gerade bei leichten Elementen die Forderung 2 schlecht erfüllt ist. Auf die Masseneinheit bezogen, ist der Streukoeffizient für verschiedene Elemente nahe konstant, der Absorptionskoeffizient wächst proportional der dritten Potenz der Ordnungszahl: die Forderung 2 führt somit gerade zur Wahl eines schweren Elementes.

Auf Grund dieser Überlegung habe ich Silber benutzt und die Messungen nach der Seite der kurzen Wellen nur soweit geführt, daß die *K*-Strahlung des Ag noch nicht angeregt wird. Seine *L*-Strahlung auf der anderen Seite ist erheblich weicher als die längsten bei meinen Messungen vorkommenden Wellen, so daß im Hinblick auf sie die Forderung 1 erfüllt ist.

Die Dicke des bestrahlten Silberbleches wurde zu 0,1 mm gewählt. Hierbei war zu beachten, daß eine unnötige Dicke die Wärmekapazität erhöht, daß andererseits ein zu dünnes Blech — abgesehen vom wachsenden Fehler der Sekundärstrahlungsverluste — die Empfindlichkeit der Meßanordnung herabsetzt, wenn nämlich in ihm etwa nur ein kleiner Teil der auffallenden Strahlung absorbiert wird. Ein Blech der angegebenen Dicke absorbiert im langwelligen Gebiet vollständig und auch von den kürzesten Wellen noch rund 85 Proz. Dies läßt sich durch eine einfache Messung der hindurchgehenden Intensität leicht bestimmen, da eben unter den gewählten Bedingungen die gesamte Schwächung auf wahrer Absorption beruht.

Hinsichtlich dieses letzten Problems, wie stark nämlich die Verluste durch Sekundärstrahlung sein können, sind zwei Grenzfälle zu unterscheiden:

1. Da σ von der Wellenlänge unabhängig ist, α_0 mit dieser abnimmt, sind die Streuverluste bei kurzen Wellen relativ am größten;

2. mit zunehmender Wellenlänge nähert sich α_0 dem Werte α_F, die Verluste durch Fluoreszenzstrahlung sind also bei langen Wellen am bedeutendsten.

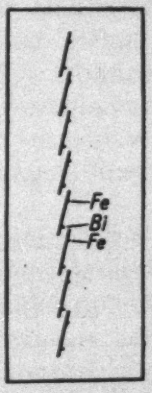
Eine genaue Berechnung zeigt für die angegebene Dicke des Silberbleches, daß in beiden Grenzfällen die Verluste unter 1 Proz. bleiben. Besondere Messungen haben dies bestätigt: an der unten beschriebenen Ionisierungskammer wurde die Rückwand, die sonst durch eine dünne Al-Folie gebildet wurde, durch ein Ag-Blech ersetzt und beobachtet, ob hierdurch bei gleichbleibender auffallender Strahlung der Ionisierungsstrom in der Kammer erhöht werde. Bei einer Meßgenauigkeit von ebenfalls etwa 1 Proz. war, für verschiedene Wellenlängen, kein derartiger Einfluß zu erkennen, und es ist damit gezeigt, daß die Sekundärstrahlungsverluste den berechneten Betrag jedenfalls nicht überschreiten.

4. *Konstruktion der Thermosäule.* Um die Temperaturerhöhung des bestrahlten Silberbleches zu messen, stehen an hinreichend empfindlichen Methoden die bolometrische und die thermoelektrische zur Verfügung. Ein Bolometer läßt sich seinem Wesen nach nur aus einem sehr dünnen Blech konstruieren, da seine Empfindlichkeit dem Widerstande proportional ist. Würde man etwa ein solches in mehreren Schichten zu einem dickeren Bleche falten, so wäre doch damit, wegen der unvermeidlichen Zwischenräume, das Problem einer sicheren Vermeidung von Sekundärstrahlungsverlusten nicht einwandfrei gelöst. Auch scheinen mir derartige Anordnungen deshalb bedenklich zu sein, weil je nach der Härte der Strahlung die Erwärmung mehr oder weniger ungleichmäßig ist. Ich habe deshalb zu den vorliegenden Messungen eine Thermosäule benutzt; der Verwendung relativ dicker Bleche an den Lötstellen stehen hier keine prinzipiellen Bedenken entgegen. Sie bringt nur eine Erhöhung der Trägheit, doch läßt sich dies kompensieren durch Erhöhung der Wärmeableitung, bis zu einem Betrage, der durch die geforderte Empfindlichkeit bestimmt ist.

Bei der Anfertigung der Thermosäule ließ ich mich im wesentlichen von den Gesichtspunkten und Regeln leiten, die

Johansen[1]) als Bedingungen für eine möglichst große Empfindlichkeit aufgestellt hat; auch habe ich seinen Grundgedanken der Konstruktion übernommen, der die bestrahlten Lötstellen inmitten einer großen Metallmasse vorsieht, welche mit den „kalten" Lötstellen in gutem Kontakt steht und diese auf konstanter Temperatur hält. Erhebliche Vorteile bringt die Anordnung der Thermosäule im Vakuum mit sich, doch konnte ich dies leider nicht ausführen. Die Messungen sollten bis zu sehr weichen Strahlen ausgedehnt werden, zudem darf die bestrahlte Fläche nicht zu klein sein; die Herstellung eines hinreichend großen, leicht durchlässigen Fensters ist aber mit der Forderung zuverlässig luftdichten Abschlusses zu schwer vereinbar.

Die Thermosäule, die ich schließlich benutzte, besteht aus 8 Fe-Bi-Elementen; die Zahl ist so ausgewählt, daß die Säule einen passenden Widerstand erhält bei Drahtdicken, wie sie den von Johansen aufgestellten Bedingungen entsprechen. Die Lötstellen tragen je ein Silberblech von 0,1 mm Dicke und 4·5 mm² Größe. Diese sind in der Längsrichtung übereinander angeordnet, und zwar sind die Ag-Schildchen ein wenig schräg gestellt, so daß sie schindelartig übereinandergreifen, wie dies aus der Fig. 1 ersichtlich ist. So entsteht ein lückenloser Streifen von etwa 4·38 mm² Fläche, auf die ein Röntgenstrahlbündel etwas kleinerer Dimensionen auffällt; man ist dann sicher, und kann dies überdies am Fluoreszenzschirm leicht prüfen, daß keine Strahlung seitlich vorbeigeht.

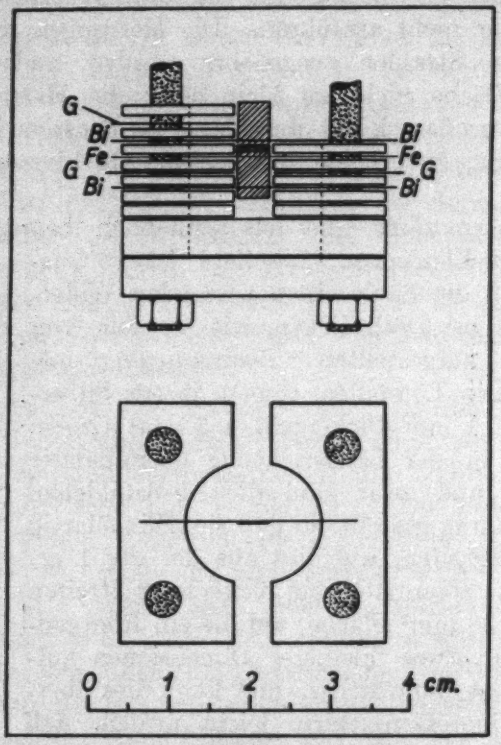


Thermosäule: Anordnung der Lötstellen.
Fig. 1.

Um die Ag-Schildchen in der angegebenen schrägen Lage sicher zu halten, war eine bifilare Führung der Eisen- und Wismutdrähte nötig. An jedes Silberblättchen wurde also oben ein durchlaufender Eisendraht (Durchmesser 0,053 mm) mit Zinn, unten ein Wismutdraht (Durchmesser 0,17 mm) mit Woodschem Metall angelötet; die Elemente wurden zunächst einzeln angefertigt, wobei die beiden Drähte an einem passenden U-förmigen Holzrahmen befestigt sind. Diese Rahmen wurden sodann aufeinandergelegt und miteinander fest ver-

1) E. S. Johansen, Ann. d. Phys. **33**. S. 517. 1910.

schraubt, wobei die Silberblättchen in richtige Lage gebracht wurden. Sodann wurde schrittweise der äußere, massive Kupferrahmen herumgebaut, wie dies Fig. 2 zeigt. Er besteht aus einzelnen, 1,5 mm starken Kupferblechen, deren Gestalt aus dem Querschnitt in Fig. 2 (unten) ersichtlich ist. Die Bleche wurden der Reihe nach vorsichtig zwischen die ausgespannten



Konstruktion der Thermosäule.
Fig. 2.

Drähte geschoben und abwechselnd durch dünne Glimmerblättchen *G* voneinander isoliert bzw. durch Stanniolfolien in guten elektrischen Kontakt gebracht, so daß die leitende Verbindung innerhalb der Säule abwechselnd durch die Ag-Schildchen und die starken Kupferbleche (kalte Lötstellen) gebildet wird. Als unterer und oberer Abschluß dienen 5 mm starke massive Kupferplatten, die ganze Säule wird dann schließlich durch vier durchgehende Ebonitsäulen mit starken Verschraubungen in sich fest zusammengehalten. Sie bietet

so äußerlich das Bild eines Kupferblocks von den Ausmaßen $30 \cdot 32{,}5 \cdot 58\ mm^3$, der nur an der Vorder- und Hinterfläche eine Spaltöffnung von der Größe der bestrahlten Fläche besitzt. Im übrigen ist diese allseitig von mindestens 5 mm Kupfer umgeben und damit gegen Temperaturstörungen bereits weitgehend geschützt.

Zum weiteren Schutz wurde sie sodann in einen Holzkasten gesetzt, der seinerseits von einem Wassermantel in einem doppelwandigen Blechgefäß umgeben war; dies erwies sich als einfachstes und wirksamstes Mittel, um Beeinflussungen durch Schwanken der Zimmertemperatur stark abzudämpfen. Der Wasserkasten, ebenso die Holzumhüllung, besitzen auf der Vorder- und Rückseite passende Öffnungen zum Durchtritt der Röntgenstrahlen. Die vordere ist außen mit 0,01 mm starker Al-Folie bedeckt, außerdem beiderseits der Holzwand mit dünnem Papier überklebt, womit vorzüglicher Schutz gegen Wärmestrahlung gegeben war. Die rückseitige Öffnung ist nur vorgesehen, um die Justierung und die Bestimmung des hindurchgehenden Teiles der Strahlung leicht vornehmen zu können; sie blieb bei den eigentlichen Messungen dicht verschlossen.

Zur Messung des Thermostromes diente ein Panzergalvanometer von Siemens & Halske, und zwar wurde das leichte Magnetgehänge sowie die Spulen geringsten Widerstandes benutzt. Sie waren parallel geschaltet; das Instrument hat so einen Widerstand von 2,45 Ohm. Der Widerstand der Thermosäule sollte von gleicher Größe sein, jedoch läßt sich dies beim Aufbau nicht immer exakt erreichen. Bei der endgültig verwendeten war er erheblich größer und betrug, einschließlich der Zuleitungen, 4,7 Ohm; dadurch wird zwar nicht die volle mögliche Empfindlichkeit erreicht, doch hatte die betreffende Säule andere Vorzüge, die mir ihre Benutzung trotzdem ratsam erscheinen ließen.

Die Empfindlichkeit des Galvanometers wurde meist eingestellt auf etwa $6 \cdot 10^{-10}$ Amp. für 1 mm Ausschlag auf der 3 m entfernten Skala; sie läßt sich, dem Zahlenwerte nach, noch erhöhen, jedoch wird die Einstellung dann so unsicher, daß man keine größere Genauigkeit erreicht. Die Empfindlichkeit wurde bei jeder Versuchsreihe sorgfältig bestimmt mit Hilfe eines dreistufigen Spannungsteilers, der unveränderlich in einem besonderen Kasten eingebaut war.

5. *Die Empfindlichkeit der Thermosäule.* Ein Nachteil der Thermosäule, gegenüber etwa einem Bolometer, ist der, daß eine exakte Eichung Schwierigkeiten bereitet.[1]) Ich habe die Empfindlichkeit nach zwei Methoden bestimmt, die zu befriedigender Übereinstimmung führten.

a) Bei der ersten Methode wurde die Eichung vorgenommen durch Bestrahlung mit einer Hefnerlampe, deren Gesamtstrahlung durch sorgfältige Messungen von Gerlach[2]) genau bekannt ist. Um diese Eichung vornehmen zu können, waren die Lötstellen der Thermosäule auf der Vorderseite von vornherein durch Berußen geschwärzt.

Es wurden zwei Hefnerlampen benutzt, mit Füllung von frisch beschafftem reinen Amylacetat Kahlbaum „für Hefnerlampen"; die eine von diesen wurde mir in liebenswürdiger Weise von Hrn. Prof. K. T. Fischer aus der Physikalischen Lehrmittelsammlung der Techn. Hochschule zur Verfügung gestellt. Die Meßvorrichtung wurde der von Gerlach, a. a. O., beschriebenen möglichst genau nachgebildet, um gleiche Versuchsbedingungen zu schaffen.

Zwei Meßreihen wurden durchgeführt: eine erste, orientierende vor Beginn der übrigen Messungen, eine zweite, genauere nach Abschluß derselben. Diese ergab, übereinstimmend für beide Lampen, für den bei konstanter Bestrahlung im stationären Zustand erreichten Ausschlag

$$1 \text{ Skalenteil} = 7{,}8 \pm 0{,}2 \cdot 10^{-9} \text{ cal/sec}$$

bei einer Galvanometerempfindlichkeit von $6 \cdot 10^{-10}$ Amp./Skt. Die erste Meßreihe hatte das gleiche Resultat ergeben, mit etwas geringerer Genauigkeit. Diese ist hier als reine Meßgenauigkeit angegeben; tatsächlich wird man mit der Möglichkeit eines größeren Fehlers rechnen müssen, da es nicht ganz sicher ist, ob, in Anbetracht der Abkühlungsverhältnisse, die Oberflächenerwärmung durch die Wärmestrahlung der Volumwirkung der Röntgenstrahlen völlig äquivalent ist.[3])

1) Eine absolute Thermosäule, nach dem von Ångström angegebenen Prinzip, ist wegen ihrer geringeren Empfindlichkeit hier nicht anwendbar.

2) W. Gerlach, Physik. Ztschr. 14. S. 577. 1913.

3) Man hat hier an einen möglichen Einfluß der schlecht wärmeleitenden Rußschicht zu denken. Verschiedenartig ist die Erwärmung auch bei Bestrahlung mit Röntgenstrahlen verschiedener Härte, doch bleibt dies wegen des guten Wärmeleitvermögens des Silbers ohne Bedeutung.

b) Die zweite Methode ist eine halbempirische: die Empfindlichkeit wird berechnet aus der Thermokraft Fe-Bi und der im stationären Zustande erreichten Temperaturerhöhung. Die letztere ist bedingt durch die Wärmeverluste, welche sich aus Ausstrahlung, Leitung durch die Drähte und Leitung durch die Luft zusammensetzen. Die Luftleitung ist hier überwiegend, zugleich aber auch rechnerisch nicht sicher angebbar. Man kann diese Schwierigkeit vermeiden, wenn man die Größe des gesamten Wärmeverlustes A aus der beobachteten Einstelldauer bestimmt. Wie man leicht sieht, ist diese Größe gegeben durch

$$A = \frac{c \cdot m}{t} \cdot \lg \text{nat} \frac{u_\infty}{u_\infty - u_t},$$

wenn mit c und m spezifische Wärme und Masse der Lötstellen, mit u_t die Temperatur zur Zeit t, mit u_∞ die des stationären Zustandes bezeichnet werden. Die Intensität der auffallenden Strahlung S ist dann durch die einfache Beziehung

$$S = A \cdot u_\infty$$

gegeben.

Die Bestimmung der Einstelldauer t habe ich bei möglichst großer Strahlungsintensität (ungefilterte Strahlung) vorgenommen, da dann mit geringerer Empfindlichkeit des Galvanometers und entsprechend kleinerer Schwingungsdauer gearbeitet werden kann; sie ist aber auch dann durch kleine Schwingungen des Magnetsystems erschwert. Im Mittel mehrerer Messungen ergab sie sich, gemessen bis zur Erreichung von 95 Proz. des Endwertes, zu $t = 30 \pm 3$ sec. Die Empfindlichkeit der Thermosäule berechnet sich hieraus zu

$$1 \text{ Skalenteil} = 7{,}2 \pm 1{,}0 \cdot 10^{-9} \text{ cal/sec}.$$

Der Unterschied gegenüber dem mit der Hefnerlampe gemessenen Wert ist gering; obwohl jede der beiden Methoden einzeln gewissen Einwänden ausgesetzt ist, glaube ich doch, daß die Übereinstimmung für die Zuverlässigkeit der Bestimmung spricht. Den weiteren Berechnungen ist ein Mittelwert

$$1 \text{ Skalenteil} = 7{,}5 \cdot 10^{-9} \text{ cal/sec}$$

zugrunde gelegt, der jedenfalls auf etwa 10 Proz. richtig sein dürfte. Das Hauptgewicht bei den vorliegenden Untersuchungen wurde auf relative Messungen — Bestimmung der Wellen-

längenabhängigkeit von ε — gelegt; hierfür ist die Kenntnis der Empfindlichkeit nicht erforderlich.

6. *Allgemeine Bemerkungen über die Ionisierung.* Wie oben (Ziff. 3) bereits angegeben wurde, erscheint in der ersten Stufe des Energieumsatzes die Energie der absorbierten Röntgenstrahlen wieder in kinetischer Energie der abgelösten Photoelektronen. Es genügte dort, festzustellen, daß im weiteren Verlaufe diese praktisch vollständig in Wärmeenergie umgesetzt wird. Bei der Ionisierung eines Gases nun sind es gerade diese schnellen Photoelektronen, welche sie im wesentlichen hervorrufen, wie dies besonders anschaulich die schönen Aufnahmen von C. T. R. Wilson[1]) beweisen. Als wirksam bei der Ionisierung des Gases ist also derjenige Teil der Strahlungsenergie anzusetzen, der durch Photoeffekt absorbiert wird. Will man auch der Erscheinung des Comptoneffektes bei kurzwelliger Strahlung gerecht werden, so kann man die Definition leicht erweitern und wird, am einfachsten negativ ausgedrückt, als absorbiert den Bruchteil bezeichnen, der nicht als Röntgenstrahlung wiedererscheint.

Eine solche begriffliche Festlegung muß deshalb getroffen werden, weil wir hier nicht, wie bei der Energiebestimmung, als absorbiert einfach den vollkommen in Wärmeenergie umgesetzten Teil bezeichnen können; vielmehr ist hier ja gerade die Frage zu behandeln, welcher Teil der absorbierten Energie seinerseits zur Ionisierungsarbeit verbraucht wird. Zudem ist es bei der Ionisierungsmessung von vornherein völlig ausgeschlossen, Bedingungen zu schaffen, bei denen die gesamte, oder nahezu die gesamte, Strahlung absorbiert wird. Läßt sich aber eindeutig festlegen, welcher Teil der Strahlung absorbiert wurde, so ist nur die beobachtete Ionisierung diesem proportional zu setzen.

Nach der obigen Definition darf die Schwächung durch reine Zerstreuung nicht zur Absorption gerechnet werden, wie ich dies schon früher bei einer Kritik der Messungen von Boos hervorgehoben habe.[2]) Bei kurzwelliger Strahlung jedoch, bei der mit der Streuung eine merkliche Frequenzänderung nach Comptons Entdeckung verbunden sein kann, geht ein Teil der Energie über in kinetische Energie der im Streuprozeß

1) C. T. R. Wilson, Proc. Roy. Soc. A **104**. S. 1 und 192. 1923.
2) Ann. d. Phys. **69**. S. 582. 1922.

gebildeten Rückstoßelektronen. Dieser Teil muß als absorbiert bezeichnet werden. Solange wir aber den Comptoneffekt nicht quantitativ beherrschen, ist es kaum der Größenordnung nach möglich, diesen Teil, und damit überhaupt einen Wert für den richtig definierten Absorptionskoeffizienten anzugeben.

Abweichend von dieser Definition rechnet Grebe[1]) die gesamte im Comptoneffekt umgesetzte Energie als absorbiert, also einschließlich der Streustrahlung. Ich kann eine solche Festsetzung nicht für zweckmäßig halten.

Meine Messungen reichen nach kurzen Wellen hin nicht so weit, daß die Ionisierung durch Rückstoßelektronen merkliche Werte erreichen kann; wir brauchen deshalb auf diese schwierige Frage hier nicht weiter einzugehen. Maßgebend ist vielmehr allein der normale Absorptionskoeffizient.

Hinsichtlich der Bedingung 2 aus Ziff. 3 — möglichste Vermeidung von Streustrahlung — sind wir hier durch die Eigenschaften des zu untersuchenden Gases gebunden. Die Streustrahlung erreicht hier sogar recht beträchtliche Werte und man wird, um einfache Verhältnisse zu schaffen, jetzt danach trachten, daß sie nach Möglichkeit gar nicht mitgemessen wird.

Hinsichtlich der angeregten Fluoreszenzstrahlung gilt das oben Gesagte: entweder muß ihr Betrag angebbar sein, oder, dies ist vorzuziehen, die Anordnung muß so getroffen sein, daß sie wieder im Gasvolumen der Meßkammer völlig absorbiert wird. Bei leichten Gasen ist letzteres wohl stets erfüllt; zudem ist bei nicht zu weicher Primärstrahlung ihr Energieanteil meist zu vernachlässigen. Bei schweren Gasen, wie sie zur Erhöhung der Meßgenauigkeit vielfach benutzt werden, kann dagegen der Verlust durch nicht absorbierte Fluoreszenzstrahlung eine große Rolle spielen. Die Ionisierung in solchen Gasen kann mit der in der Luft also nur verglichen werden, wenn in dieser Hinsicht die Versuchsbedingungen genau definiert sind. Bei Messung in Luft kann allein die *K*-Fluoreszenzstrahlung des Argons (etwa 4 Å.-E.) von Einfluß sein; wir kommen darauf unten zurück.

In einem Punkte ist schließlich noch der weitere Verlauf des Energieumsatzes für unsere Betrachtungen von Interesse. Wie die vorliegende Arbeit ergeben hat, ist zur Bildung je

1) L. Grebe, Ztschr. f. Phys. 24. S. 264. 1924.

eines Ionenpaares in Luft im Mittel eine Energie von 35 Volt erforderlich, während die Ionisierungsspannung eines N_2- oder O_2-Moleküls etwa 17 Volt, also ungefähr die Hälfte, beträgt. Man darf annehmen, daß der übrige Teil durch Anregungsstöße umgesetzt wird oder dadurch, daß das betreffende Elektron mit geringer, zu weiterer Ionisierung nicht ausreichender Überschußgeschwindigkeit austritt. Als weitere Stufe des Energieumsatzes erscheinen also angeregte Moleküle, welche Linienstrahlung im optischen Gebiete zu emittieren vermögen. Soweit es sich hier nicht gerade um Resonanzlinien handelt, kann diese im Gase nicht absorbiert werden, könnte aber möglicherweise an den Elektroden oder an den Wänden der Kammer lichtelektrisch langsame Elektronen auslösen. Man darf diese Möglichkeit wohl nicht ganz übersehen; sie ließ sich bei der von mir benutzten Kammer dadurch prüfen, daß die eine Elektrode entweder positiv oder negativ aufgeladen wurde. Es ergab sich hier, wie erwartet, kein Einfluß: die fragliche Fluorezsenz ist bei Atmosphärendruck vollständig ausgelöscht. Für den Energieumsatz bedeutet dies, daß der endliche Übergang in Wärmeenergie durch Stöße zweiter Art erfolgt.

7. *Die Ionisierungskammer.* Bei der Konstruktion einer Ionisierungskammer sind die folgenden Gesichtspunkte zu beachten[1]):

1. Das Volumen der Kammer muß so groß sein, daß auch die schnellsten Photoelektronen bis zum Ende ihrer Reichweite nicht auf die Wandung treffen, daß also ihre ionisierende Wirkung voll ausgenutzt wird.

2. Die Sekundärstrahlung von den Fenstern oder von der durch Streustrahlung getroffenen Wandung darf keine Rolle spielen.

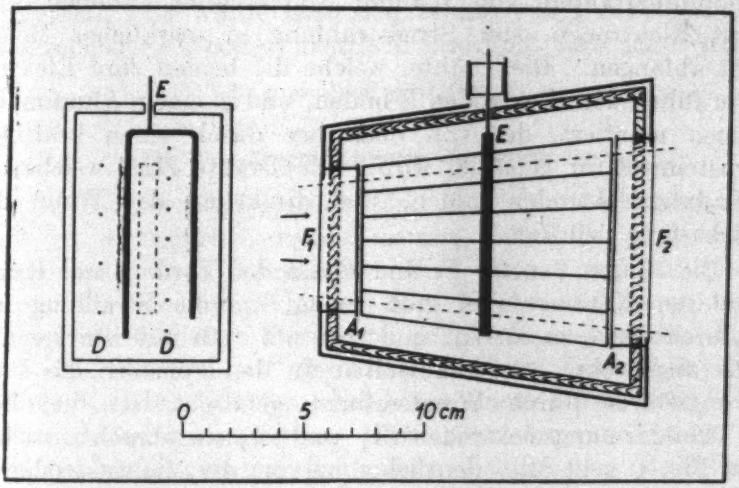
3. Das ionisierte Gasvolumen muß exakt definiert sein.

4. Es muß auch bei stärkster Ionisierung mit Sicherheit stets Sättigungsstrom erreichbar sein.

Fig. 3 zeigt den Aufbau der von mir benutzten Kammer. Sie wurde aus Holz angefertigt, also einem Material, bei dem die Wandstrahlung ohne Bedeutung bleibt. Sie erhielt im Längsschnitt die aus der Abbildung ersichtliche Gestalt, welche

1) Vgl. H. Holthusen, a. a. O.; A. Becker und H. Holthusen, Ann. d. Phys. **64**. S. 625. 1921; ferner O. Berg, W. Schwerdtfeger und R. Thaller, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konz. **3**. S. 162. 1924.

der Form des divergenten Strahlenbündels (durch die gestrichelten Linien angedeutet) so angepaßt ist, daß dieses überall mindestens 2 cm von der Wandung entfernt bleibt; dies entspricht der größten hier vorkommenden Reichweite der Photoelektronen. Die große Höhe des Strahlenbündels ist durch die Länge der Thermosäule bedingt. Es ist nämlich nicht ratsam, obwohl natürlich bei der Ionisierungsmessung eine viel kleinere Strahlungsintensität völlig ausreichen würde, hierbei ein enger ausgeblendetes Bündel zu benutzen, da in dem weit geöffneten Strahlenkegel die Strahlungsdichte nicht



Ionisierungskammer. Querschnitt und Längsschnitt.
Fig. 3.

ganz gleichmäßig ist.[1]) Die Breite des Strahlenbündels ist, wie dies ebenfalls durch die Dimensionen der Thermosäule vorgeschrieben ist, wesentlich geringer; es reichte deshalb aus, der Ionisierungskammer eine innere Breite von 6 cm zu geben.

Die Anordnung der Elektroden ist dieser flachen Form des Strahlenbündels angepaßt und, wie aus der Figur ersicht-

1) Anfangs hatte ich dies nicht beachtet und deshalb bei den ersten orientierenden Messungen, über deren Ergebnis ich gelegentlich eines Vortrages von Hrn. Grebe auf der Innsbrucker Naturforschertagung 1924 kurz berichtete (Physik. Ztschr. 25. S. 601. 1924), einen von den endgültigen etwas abweichenden Wert erhalten.

lich, nach Art eines Plattenkondensators gestaltet. Der Abstand zwischen ihnen sollte möglichst gering werden; die Breite der Kammer wurde deshalb unterteilt und rechts und links des Strahlenbündels, in verschiedener Reihenfolge, je eine zum Elektrometer führende (E) und eine aufgeladene Elektrode angebracht (vgl. hierzu auch den Horizontalschnitt in Fig. 4, Seite 119). Die Kammerwandung selbst ist ebenfalls mit der Aufladebatterie verbunden; sie ist durch Einreiben mit Al-Pulver gut leitend gemacht.

Diese Elektroden bestehen aus gitterartig angeordneten Aluminiumdrähten von 0,5 mm Durchmesser, können also selbst Elektronen oder Streustrahlung in merklicher Menge nicht abfangen. Die Drähte, welche die beiden zum Elektrometer führenden Elektroden E bilden, sind in einem Aluminiumrahmen montiert, der von oben her durch einen kräftigen Bernsteinisolator gehalten wird. Die Drähte DD, welche die Aufladungselektroden bilden, sind direkt an der Wand des Holzkastens befestigt.

Die beiden Fenster F_1 und F_2 an der Vorder- und Rückwand der Kammer sind groß genug, um die Strahlung frei hindurchtreten zu lassen, und nur mit 0,01 mm starker Al-Folie abgedeckt. Da unmittelbar an den Fenstern die Ionisierungsstärke durch Wandeinflüsse gefälscht ist, sind hier die Abschirmungselektroden A_1 und A_2 angebracht, welche (aus Fig. 4 geht dies deutlicher hervor) die Meßelektroden E fortsetzen und dauernd geerdet sind. Ihr Abstand von den Fenstern ist so bemessen, daß sich bis zur Meßelektrode hin eine stationäre Ionendichte ausgebildet haben muß. Damit ist dann zugleich die wirksame Kammerlänge genau definiert; sie beträgt 10,5 cm.

Zum Schutz gegen elektrische Störungen ist die Kammer schließlich in einen Weißblechkasten gesetzt; der Zwischenraum zwischen ihm und dem Holzkasten ist zur Isolation mit Paraffin ausgegossen. Auch das Elektrometer, sowie die verbindenden Leitungen und die Aufladebatterien, sind vollständig in Metallhüllen eingebaut.

Bei der gewählten Anordnung der Elektroden war auch bei stärkster Ionisierung mit 140 Volt Aufladung praktisch voller Sättigungsstrom erreicht; bei den endgültigen Messungen wurde die Kammer mit einer Akkumulatorenbatterie auf

200 Volt aufgeladen. Gemessen wurde die Aufladung der — zunächst geerdeten — Elektrode E, und zwar mit einem Saitenelektrometer von Muselius. Diese Aufladung darf nicht so groß werden, daß sich zwischen den Elektroden A und E ein merklich störendes Spannungsgefälle ausbildet; sie betrug im Höchstfalle etwa 3,5 Volt. Mit dem Elektrometer ist ständig, auch während der Messungen, ein Harmsscher Kondensator[1]) verbunden, mit dessen Hilfe die Anordnung direkt auf Elektrizitätsmengen geeicht wurde. Zur Absolutbestimmung des Ionisierungsstromes ist die genaue Kenntnis des Influenzierungskoeffizienten γ dieses Kondensators erforderlich. Es wurde nach den beiden von Harms, a. a. O., angegebenen Methoden mehrfach bestimmt und ergab sich zu

$$\gamma = 39{,}7 \pm 0{,}2 \text{ cm}.$$

III. Die Durchführung der Messungen.

8. *Die Strahlungsquelle.* Zur Erhöhung der Meßgenauigkeit ist es natürlich wünschenswert, möglichst große Strahlungsintensität zu bekommen. Eine Grenze war hier gesetzt durch die Leistungsfähigkeit der Hochspannungsapparatur, welche mir für diese Messungen zur Verfügung stand. Es ist dies ein „Idealapparat" der Firma Reiniger, Gebbert & Schall, älterer Konstruktion, bestehend aus einem Gleichstrom-Wechselstrom-Einankerumformer, Öltransformator und einem mit dem Generator synchron laufenden mechanischen Gleichrichter im Hochspannungskreis. Um den Apparat für den Betrieb mit niedrigen Spannungen und großen Stromstärken besser brauchbar zu machen, wurde statt der vorgesehenen Spannungsregulierung durch Vorschaltwiderstand ein in kleinen Stufen veränderlicher Niederspannungstransformator eingebaut. Der vorhandene Gleichrichter, der relativ große Funkenstrecken besitzt, wurde durch eine rotierende Scheibe mit Schleifkontakten ersetzt.[2]) Der übergroße Spannungsverlust an den Funkenstrecken wird dadurch vermieden; überdies werden die starken induktiven Störungen, welche die Benutzung des Apparates

1) F. Harms, Physik. Ztschr. 5. S. 47. 1904.

2) Vgl. M. Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 78. Für freundliche Auskunft über Einzelheiten einer zweckmäßigen Ausführung bin ich Hrn. Prof. Siegbahn zu Dank verpflichtet.

zusammen mit einem empfindlichen Elektrometer und Galvanometer sehr unangenehm machen, erheblich vermindert.

Die erforderliche Konstanz des Betriebes war jedoch, wie eingehende Versuche zeigten, auch mit dieser verbesserten Apparatur nur dann gewährleistet, wenn die Röhrenstromstärke nicht über etwa 12 Milliamp. gesteigert wurde; meist habe ich mit nur ungefähr 10 Milliamp. gearbeitet. Zur Kontrolle der Konstanz dienten ein Voltmeter im primären Wechselstromkreis, ein Milliamperemeter und ein elektrostatisches Voltmeter von Siemens & Halske im Hochspannungskreis. Das letztere Instrument ist in seinen Angaben nicht ganz zuverlässig; es diente nur dazu, während einer Versuchsreihe etwaige Schwankungen der Röhrenspannung anzuzeigen und erwies sich hierfür als ausreichend.

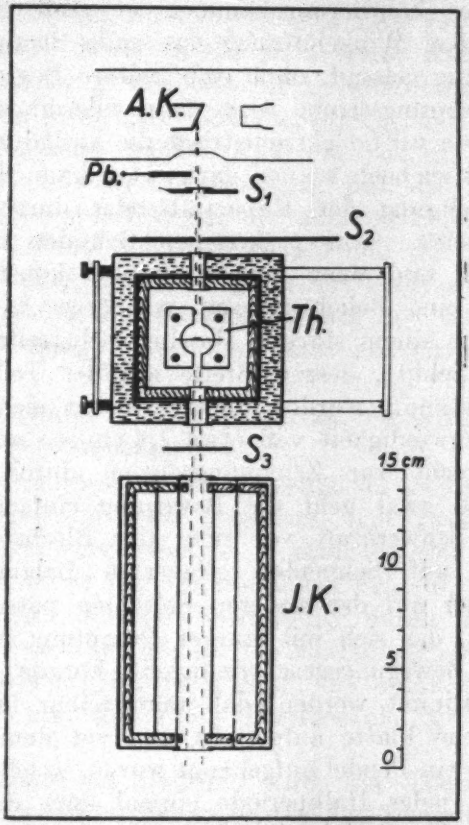
Als Strahlungsquelle wurde eine Glühkathodenröhre benutzt, die sich für den vorliegenden Zweck wegen ihrer leichten Regulierbarkeit besonders empfiehlt. Sie wurde, mit unwesentlichen Änderungen, einer von Wever[1]) beschriebenen nachgebildet und besteht aus einem engen zylindrischen Röhrenkörper — aus einem massiven Rundmessing ausgedreht — mit einem kleinen Fenster zum Strahlaustritt, welches mit 0,01 mm starker Al-Folie verschlossen ist. Kathode und Antikathode sind von den beiden Seiten her durch Schliffe eingeführt, erstere durch Glas vom geerdeten Röhrenkörper isoliert, letztere aus Messing gearbeitet und mit fließendem Wasser gekühlt. Auf ihrer Vorderfläche können leicht verschiedene Metallbleche aufgelötet werden. Der ganze Röhrenkörper ist mit einem von Wasser durchflossenen Kühlmantel umgeben, so daß schon in geringer Entfernung eine ungewollte Beeinflussung der Thermosäule durch Wärmestrahlung nicht mehr in Frage kommt. Die Heizspannung für die Glühkathode lieferte eine isoliert aufgestellte Akkumulatorenbatterie von 10 Volt.

Die Röhre war während der Messungen dauernd mit der Pumpe verbunden, einer Quecksilber-Dampfstrahlpumpe aus Quarz von Hanff & Buest, die stets sehr zuverlässig arbeitete. Der Quecksilberdampf wurde durch ein Ausfriergefäß mit Kohlensäureschnee von der Röhre ferngehalten.

---

1) F. Wever, Ztschr. f. Phys. 14, S. 410. 1923.

9. *Der Aufbau der Meßanordnung* ist in seinen wesentlichen Teilen in Fig. 4 dargestellt. Die von der Antikathode AK ausgehende Strahlung durchsetzt zunächst das Filter, welches vor dem Spalt S_1 befestigt ist; dieser Spalt selbst ist weit geöffnet und erst der zweite Spalt S_2 von 2,1 mm Weite und 24 mm Höhe dient zur scharfen Begrenzung des Strahlen-



Aufbau der Versuchsanordnung.
Fig. 4.

bündels. Er ist, ebenso der Schlitz an S_3 (s. unten) aus Silber angefertigt, da nach den Überlegungen aus Ziff. 3 hierdurch am besten störende Sekundärstrahlung von den Spalträndern vermieden wird.

Die Thermosäule Th ist mitsamt dem umhüllenden Holzkasten und Wassermantel auf zwei Gleitschienen gesetzt, welche gestatten, sie entweder in den Gang der Strahlen zu

bringen oder diesen den direkten Weg in die Ionisierungskammer IK freizugeben. Ein fein verstellbarer Anschlag an der linken Seite sorgt dafür, daß bei Verschiebungen die Thermosäule stets wieder in die Lage kommt, bei der das Strahlenbündel genau auf die Fläche der Lötstellen trifft.

Wie bereits erwähnt und begründet wurde, sind die Dimensionen der Ionisierungskammer so groß gewählt, daß trotz der großen Winkelöffnung das volle Strahlenbündel in ihr zur Messung gelangt, ohne eine weitere Begrenzung. Der gesamte Ionisierungsstrom wird dann allerdings sehr stark, so daß es schwer wird, elektrometrisch die Aufladung zu messen, da diese nicht zu hoch werden darf. Man kann dem begegnen durch Vergrößerung der Kapazität oder durch sehr kurze „Belichtungszeit". Aus praktischen Gründen habe ich das zweite gewählt und einen Schlitzverschluß konstruiert (S_3 in Fig. 4), der eine Belichtungszeit von etwa $^3/_{100}$ sec ergibt. Er besteht aus einem starken Messingblechstreifen mit einem horizontalen Schlitz, dessen Breite auf der Teilmaschine zu 0,426 mm bestimmt wurde. Dieser bewegt sich mit gleichmäßiger Geschwindigkeit von etwa 1,4 cm/sec von oben nach unten (senkrecht zur Zeichnungsebene) durch den Strahl hindurch, und zwar geht die Bewegung einfach unter dem Einfluß der Schwerkraft vor sich: der Blechstreifen ist an einem leicht auf Schneiden gelagerten Balancierhebel befestigt, welcher auf der anderen Seite ein passendes Gegengewicht trägt, das sich mit starker Dämpfung in Wasser bewegt. Die Bewegungsgeschwindigkeit konnte in einfacher Weise so bestimmt werden, daß unmittelbar hinter S_3 eine photographische Platte aufgestellt und vor dem Fenster der Röntgenröhre ein Pendel aufgehängt wurde, welches im Vorbeischwingen in jeder Halbperiode einmal kurz die Belichtung unterbricht. Die Schwingungsdauer des Pendels kann leicht genau bestimmt werden; die Strahlungsintensität erwies sich als ausreichend, um auf der Platte noch gut ausmeßbare Zeitmarken zu erzeugen.

Beim Aufbau der Anordnung war besonders darauf zu achten, daß hinter S_2 das Strahlenbündel nicht weiter abgeblendet wird. Dies ließ sich durch Beobachtung am Fluoreszenzschirm und photographische Kontrollaufnahmen mit Sicherheit erreichen. Die Entfernung der Ionisierungskammer

von der Thermosäule war so bemessen, daß in dieser Luftstrecke die Röntgenstrahlung gerade so stark absorbiert wird wie im Papierfenster am Holzkasten der Thermosäule. Da im übrigen beide durch gleich starke Al-Folie verschlossen sind, hat die auf beide auftreffende Strahlung genau gleiche Intensität und gleiche spektrale Zusammensetzung.

10. *Gang der Energiemessung.* Bei dem jeweiligen Antikathodenmaterial, dessen K_α-Linie in erster Annäherung die Härte der Strahlung charakterisiert, wird zunächst durch Vorversuche die günstigste Röhrenspannung und Filterstärke erprobt. Maßgebend hierfür sind die beiden Forderungen nach möglichst homogener Strahlung auf der einen, nach möglichst großer Intensität auf der anderen Seite.

Nachdem sodann die Thermosäule und die Ionisierungskammer im Strahlengang richtig justiert sind, wird vor dem Beginn der Messung die Empfindlichkeit des Galvanometers und des Elektrometers bestimmt bzw. auf einen passenden Wert gebracht.

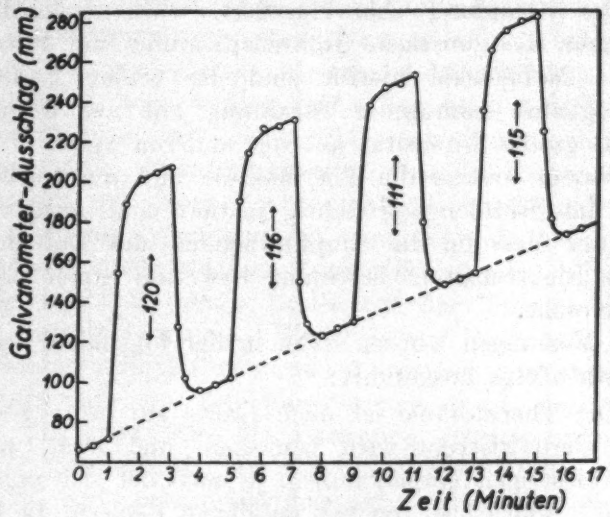
Die Messungen wurden dann in der folgenden, stets gleichen Reihenfolge ausgeführt:

1. Die Thermosäule ist nach rechts zur Seite geschoben. Der Ionisierungsstrom wird gemessen, und zwar werden 6 bis 10 Ablesungen vorgenommen, je nach der sich ergebenden Konstanz. Man ist so frei von zufälligen Fehlern, die dadurch entstehen können, daß die Bestrahlung durch den Schlitzverschluß nur etwa 3 sec dauert, die Entladung aber gelegentlich kurze stoßartige Störungen zeigt, die durch die trägeren Meßinstrumente und durch die Thermosäule gar nicht registriert werden.

2. Unmittelbar anschließend wird die Thermosäule in den Strahlengang hinübergeschoben und die Energie gemessen, nachdem zuvor die stets vorhandene Nullpunktswanderung des Galvanometers etwa 1—2 Minuten beobachtet ist. Die Strahlung ist dabei durch den Bleischieber *Pb* (Fig. 4) abgeschirmt; durch Öffnen desselben wird sodann die Thermosäule 2 Minuten lang bestrahlt, für weitere 2 Minuten die Bestrahlung wieder unterbrochen und so fort.

Den Gang einer solchen Messung zeigt Fig. 5, bei der, wie meist, die Galvanometerstellung in Abständen von je 30 Sek. abgelesen wurde; nur im auf- und absteigenden Ast

sind Zwischenwerte (15 Sek.) eingeschaltet. Die Bestrahlung beginnt zur Minute 1; nach einer weiteren Minute ist bereits ein stationärer Ausschlag erreicht, dessen Gang noch bis zur Minute 8 weiter verfolgt wird. Hier wird die Bestrahlung unterbrochen und der Rückgang soweit beobachtet, daß die Linie der allgemeinen Nullpunktswanderung gut festzulegen ist; sie muß dem Gang zwischen den Minuten 2 und 8 parallel laufen.



Energiemessung.
Fig. 5.

3. Anschließend hieran, bei der dargestellten Versuchsreihe nach der 17. Minute, wird wie unter 1 nochmals der Ionisierungsstrom gemessen.

Am Schluß der Versuchsreihe wird wiederum die Empfindlichkeit des Galvanometers und des Elektrometers nachgeprüft und ferner die Bewegungsgeschwindigkeit des Schlitzverschlusses durch 4—5 photographische Aufnahmen mit zwischengestelltem Pendel bestimmt, wie dies in Ziff. 9 beschrieben wurde.

Soll eine Meßreihe brauchbar sein, so muß sie die Bedingungen erfüllen, daß

a) während der Dauer der Messung keine größeren Spannungsschwankungen auftreten, soweit man ihnen nicht durch Nachregulieren begegnen kann;

b) bei gleichen Angaben der verschiedenen Meßinstrumente sich für die Ionisierung am Anfang und am Ende innerhalb der Fehlergrenzen der gleiche Wert ergibt;

c) die Einstellung des Galvanometers hinreichend ruhig[1]) und die Nullpunktswanderung gleichmäßig ist. Letztere kann dann ohne Schädigung der Meßgenauigkeit ziemlich groß sein, wie Fig. 5 erkennen läßt. Sie beruht zumeist auf geringen Änderungen der Zimmertemperatur, weniger auf Nullpunktsverlagerung des offenen Instrumentes.

Im einzelnen ergaben sich bei der in Fig. 5 dargestellten Meßreihe, die mit Molybdänstrahlung (Zirkonfilter) ausgeführt wurde, für die Ionisierung die folgenden Werte, in willkürlichen Einheiten:

Anfang: 91,8; 91,6; 92,0; 90,2; 91,8; 91,0.
Mittel: 91,4.

Ende: 89,4; 89,6; 90,0; 91,6; 91,6; 92,0; 92,0; 89,7; 90,5.
Mittel: 90,7.

Gesamtmittel: Ionisierung $J = 91$.

Die Einzelwerte E der Energiebestimmung sind in der Fig. 5 angegeben.

Die Schwankungen in den E-Werten sind durch geringe Inkonstanz der Spannung während der Messung zu erklären und zeigen, daß sich im einzelnen Falle auch bei größter Sorgfalt noch keine befriedigende Genauigkeit erzielen läßt. Sie ist deshalb nur durch Häufung der Beobachtungen zu erreichen; insgesamt wurden mit Molybdänstrahlung fünf verschiedene Meßreihen ausgeführt, die den obigen Bedingungen genügten. Ihre Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Tabelle 1.
Messungen mit Molybdänstrahlung.

Meßreihe	Verhältnis E/J in willkürlichen Einheiten			
I	132	126	122	128
II	124	121	128	125
III	113	115	115	112
IV	117	115	110	115
V	124	129	132	123

1) Gelegentlich zeigten sich rasche und unregelmäßige Ausschläge von 10—20 mm, deren Ursache in äußerst geringen, adiabatisch erfolgenden Luftdruckschwankungen bei bestimmter Wetterlage erkannt wurde. An solchen Tagen konnten keine Messungen ausgeführt werden.

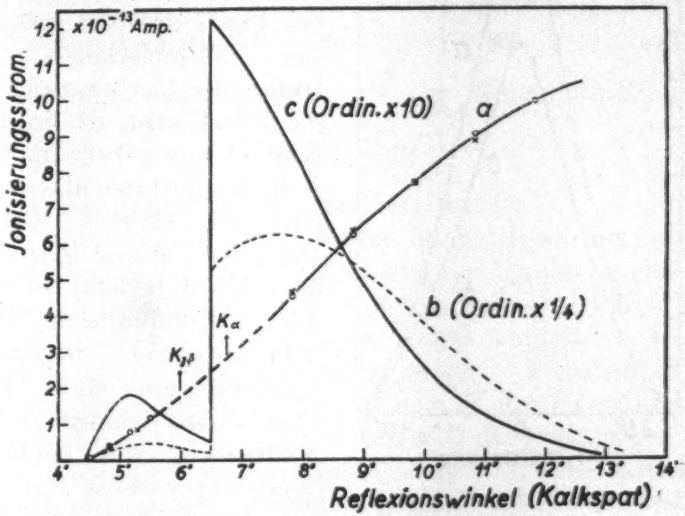
Die einzelnen Meßreihen sind an verschiedenen Tagen ausgeführt und verteilen sich auf einen größeren Zeitraum. Man entnimmt der Tabelle, daß die Übereinstimmung der Werte innerhalb einer Meßreihe besser ist als die der einzelnen Reihen untereinander. Auch dies beruht zweifellos auf nicht ganz strenger Konstanz der Betriebsbedingungen und kennzeichnet damit die Grenzen, die sich erreichen ließen. Es sei aber hervorgehoben, daß systematische Abweichungen nicht in Frage kommen; die Schwankungen sind zufälliger Natur, so daß man berechtigt ist, alle Werte zu einem gemeinsamen Mittel zusammenzufassen und in gewöhnlicher Weise den mittleren Fehler zu berechnen, der sich hier zu rund 1 Proz. ergibt.

11. *Bestimmung der spektralen Zusammensetzung.* Wie bereits in Ziff. 2 dargelegt wurde, ist es erforderlich, die spektrale Zusammensetzung der verwendeten Strahlung zu untersuchen. Zu diesem Zweck wurde an die Stelle der Thermosäule ein Ionisationsspektrometer mit Kalkspatkristall gesetzt. Bei diesem wurde die gleiche Ionisierungskammer benutzt, die zu den übrigen Messungen diente. Auch jezt war sie mit Luft gefüllt, obwohl dadurch wegen der geringen Ionisierung die Messungen im kurzwelligen Teile des Spektrums recht schwierig werden. Aber es ist nicht angebracht, bei einem Teil der Messungen ein anderes Gas zu benutzen, solange nicht für alle Wellenlängen die Ionisierung in ihm relativ zu der in Luft genau bekannt ist. Das Spektrometer wurde so aufgestellt, daß die von der Strahlung bis zur Ionisierungskammer zu durchsetzende Luftstrecke ebenso groß wie bei der Energiemessung war.

Es sei zunächst wiederum das Beispiel der Molybdänstrahlung besprochen, deren kontinuierliches Spektrum durch die Kurve *a* in Fig. 6 dargestellt ist; die Lage der *K*-Linien ist dort nur angedeutet. Es ist dies das Spektrum der ungefilterten Strahlung, welches wegen seiner größeren Intensität bequemer auszumessen ist als das der gefilterten. Der Absorptionskoeffizient des Filters (Zirkon) wurde gesondert für verschiedene Wellenlängen bestimmt, was unter Verwendung geeigneter Spektrallinien ohne Schwierigkeit hinreichend genau erfolgen kann. Mit diesen Werten ist dann aus Kurve *a* die Kurve *b* konstruiert, welche das kontinuierliche Spektrum

der gefilterten Strahlung darstellt und zeigt, daß zwar die Hauptintensität in die Umgebung der K_α-Linie gerückt ist, daß aber auch nicht zu vernachlässigende Teile kürzerer und längerer Wellen übrig bleiben.

An dieser Kurve ist gegenüber *a* zugleich auch noch die Korrektion angebracht, welche durch die geringe Wellenlängenabhängigkeit des Reflexionsvermögens von Kalkspat nötig wird.[1]) Die Kurve *b* gibt also damit genau die spektrale Zusammensetzung desjenigen Anteils der Gesamtstrahlung an,



Spektrum der Molybdänstrahlung.
Fig. 6.

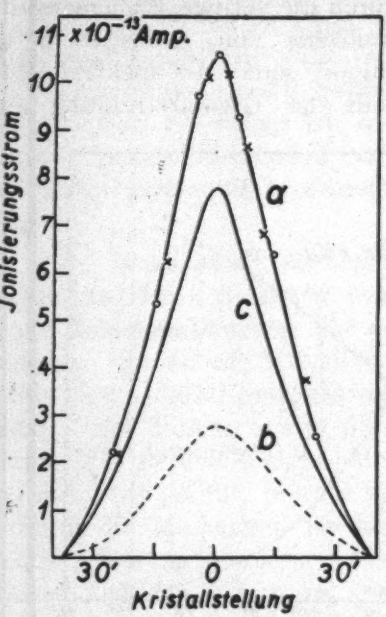
der innerhalb der Ionisierungskammer absorbiert, d. h. für die Ionisierung wirksam wird.

Von hier aus ist es nun ohne weiteres möglich, diejenige Spektralkurve zu berechnen, die man bei vollständiger Absorption aller Wellenlängen in der Ionisierungskammer erhalten würde: man hat nur mit bekannten Werten des Luftabsorptionskoeffizienten diese Berechnung für jede einzelne Wellenlänge durchzuführen und so aus *b* die Kurve *c* zu konstruieren. Ob diese zugleich die wahre Energieverteilung in der verwendeten Strahlung angibt, können wir hier noch nicht entscheiden;

1) Vgl. E. Wagner und H. Kulenkampff, Ann. d Phys. 68. S. 369. 1922.

in jedem Falle aber ist durch sie die spektrale Zusammensetzung der Strahlung eindeutig festgelegt.[1])

Zum kontinuierlichen Spektrum tritt nun weiter die K_α-Linie hinzu, deren Stärke gesondert bestimmt wurde. Hierbei wurde in üblicher Weise der Kristall schrittweise durch den ganzen reflektierenden Winkelbereich hindurchgedreht und in jeder Position die reflektierte Intensität gemessen, wie dies Kurve *a* in der Fig. 7 darstellt. Der Teil des kontinuierlichen Spektrums, der hierbei gleichzeitig reflektiert wird, ist durch die Kurve *b* angegeben; die Intensität der K_α-Linie allein erhält man als Differenz: Kurve *c*. Die Fläche dieser Kurve gibt die Linienintensität in einem dem kontinuierlichen Spektrum nach Fig. 6 unmittelbar vergleichbaren Maß: Intensität × Winkeleinheit. Bei der Ausmessung des kontinuierlichen Spektrums war dafür eine Kristalldrehung nicht erforderlich; sie wird dort durch die Mannigfaltigkeit der Wellenlängen ersetzt, wie dies in einer früheren Arbeit näher ausgeführt wurde.[2])



Intensität der K_α-Linie.
Fig. 7.

Mit Hilfe der hier gewonnenen Kenntnis können wir nun genau angeben, welcher Bruchteil der, spektral nicht zerlegten, Gesamtstrahlung bei den in Ziff. 10 beschriebenen Messungen in der Ionisierungskammer absorbiert wurde. Dieser ist er-

1) Die hier und im folgenden mitgeteilten Spektralkurven stellen nicht die Energieverteilung der von der Antikathode ausgesandten Strahlung dar, da die Entstellung durch Absorption in dieser, im Röhrenfenster usw. nicht berücksichtigt ist. Hier kommt allein das Spektrum der auf die Thermosäule und die Ionisierungskammer auffallenden Strahlung in Betracht. Die wahre Gestalt des Spektrums bietet auch deshalb kein Interesse, weil die Spannungsform ganz undefiniert ist.

2) E. Wagner und H. Kulenkampff, a. a. O., S. 409.

sichtlich durch das Verhältnis der Flächen b und c in Fig. 6, jeweils zuzüglich der Linienintensität, direkt gegeben; die Auswertung führt zu den in Tab. 2 angegebenen Werten.

Tabelle 2.

Intensitätsverteilung im Molybdänspektrum.

	Kontinuierliches Spektrum	K_α-Linie	Gesamtintensität
Gemessene Ionisierung in 10,5 cm Luftstrecke . .	13,2	4,60	17,8
Ionisierung, berechnet für vollständige Absorption	650	350	1000

Man entnimmt daraus, daß von der Gesamtstrahlung ein Bruchteil

$$a_J = 0{,}0178$$

in der Ionisierungskammer absorbiert wurde.

Die Genauigkeit dieses Wertes hängt davon ab, wieweit die Konstanz in der Zusammensetzung der Strahlung gesichert ist. In den Figg. 6 und 7 sind durch ○ und × zwei Meßreihen dargestellt, die an verschiedenen Tagen ausgeführt wurden und recht gute Übereinstimmung zeigen. Zwischen beiden Messungen lagen die Meßreihen IV und V der Energiebestimmung (Tab. 1 auf Seite 123), so daß also ein zweimaliger Umbau der Apparatur währenddessen nötig war. Als Kriterium für die Konstanz der Strahlung galt die gleiche Einstellung der Primär- und Sekundärspannung, sowie gleiche Röhrenstromstärke. Wie man sieht, erhält man so auch eine innerhalb der Fehlergrenzen gleiche Zusammensetzung der Strahlung; es ist dann angenommen, daß sie auch bei den zwischen beiden Spektralmessungen liegenden Energiemessungen nicht merklich anders war. Ich glaube, daß diese Annahme berechtigt ist.

Zur Bestimmung des in der Thermosäule absorbierten Bruchteils der Strahlung muß einerseits der Absorptionskoeffizient der Silberbleche bekannt sein, der durch Messungen mit mehreren verschiedenen Wellenlängen ermittelt wurde. Andererseits müßte hier, strenggenommen, die wahre Energieverteilung im Spektrum statt der Ionisierungskurven der Fig. 6 bekannt sein. Da jedoch die Silberbleche so dick gewählt wurden, daß dieser Bruchteil von 1 wenig verschieden ist, genügt eine nur angenäherte Kenntnis des Spektrums, so daß

dieser Berechnung die Kurve c zugrunde gelegt werden kann. Man findet so, zunächst in Annäherung, daß in dem vorliegendem Fall der Molybdänstrahlung in der Thermosäule ein Bruchteil

$$a_T = 0{,}96$$

absorbiert wird. Darüber hinaus zeigt dann das Endergebnis der vorliegenden Untersuchung — die Konstanz von ε —, daß dieser Wert exakt richtig ist.

IV. Zusammenstellung der Messungen und ihrer Ergebnisse.

12. *Variation der Wellenlänge.* Zur Bestimmung der Wellenlängenabhängigkeit von ε wurden nun in gleicher Weise, wie dies im vorhergehenden am Beispiel der Molybdänstrahlung beschrieben ist, Messungen mit der Strahlung anderer Antikathodenelemente und jeweils passenden Filtern ausgeführt. Es kamen so außer Mo zunächst Ag, Cu und Fe zur Verwendung. Die Wellenlängen der K_α-Linie, die jeweils in der Strahlung dominiert, sind weiter unten in Tab. 3 angegeben und man sieht, daß hiermit bereits ein beträchtlicher Bereich umfaßt ist. Es erschien aber wünschenswert, noch einige Zwischenwerte zu erhalten, jedoch zeigte sich, daß nur solche Elemente verwendbar sind, die als massive Metallbleche auf der Antikathode angebracht werden können. Andere — ich habe längere Versuche mit Sr angestellt —, die als pulverförmige Oxyde auf die Antikathode aufzutragen sind, gaben keine Strahlung von hinreichend konstanter spektraler Zusammensetzung, da das Material während längerer Versuchsreihen zu schnell zerstäubt.

Ich habe deshalb eine weitere Versuchsreihe ausgeführt mit Platinantikathode, und dabei durch ein Zinkfilter im wesentlichen die L_α-Linie ausgesondert, die allerdings relativ viel schwächer als die K-Linien ist. Schließlich wurden noch Messungen mit Eisenantikathode angestellt bei einer so hohen Spannung, daß bei geeigneter Filterung neben der langwelligen K_α-Linie gerade das kurzwellige Ende des Spektrums in der Gegend von 0,9 Å.-E. mit starker Intensität hervortritt.

Diese sechs verschiedenen Strahlungen seien nun zunächst durch die Tab. 3 charakterisiert, und zwar durch Angabe des Antikathodenmaterials mit der Wellenlänge λ_α der vorwiegend ausgesonderten α-Linie, der Röhrenspannung und der Eigen-

schaften des verwendeten Filters. Ebenso wie bei der zweiten Meßreihe mit Eisenantikathode, Fe (2), tritt auch bei der Platinstrahlung noch ein kurzwelliger Teil des kontinuierlichen Spektrums merklich hervor (vgl. unten Fig. 8); die betreffenden mittleren Wellenlängen sind in der zweiten Spalte neben der der Spektrallinie angegeben.

Tabelle 3.

Antikathode	λ_a Å.-E.	λ_0 Å.-E.	V_{max} (kVolt)	Filter			
				Material	λ_A	Durchgelass. Intens.(Proz.)	
Ag	0,56	0,33	37,5	Pd (Blech)	0,508	0,30	38,7
Mo	0,71	0,47	26,5	ZrO_2 (Pulver)	0,687	1,82	51,5
Fe (2)	1,93 (0,9)	0,65	19,0	MnO_2 (Pulver)	1,890	1,51	34,0
Pt	1,31 (0,7)	0,53	23,4	Zn (Pulver)	1,297	0,14	33,5
Cu	1,54	0,69	18,0	Ni (Blech)	1,490	0,46	48,6
Fe (1)	1,93	0,95	13,0	Fe (Blech)	1,740	4,1	
				MnO_2 (Pulver)	1,890		39,6

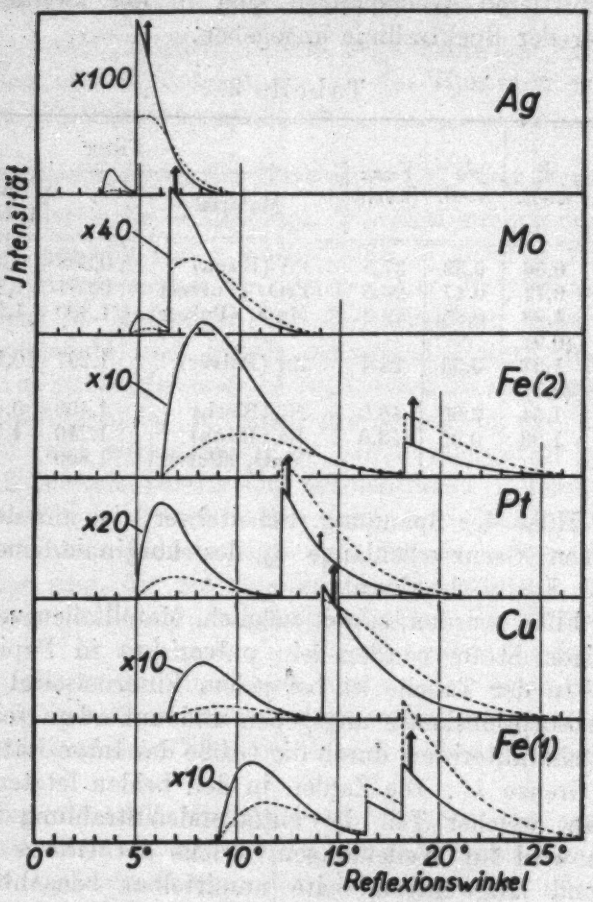
Die Höhe der Spannung (Scheitelwert) ist aus der jeweils gemessenen Grenzwellenlänge λ_0 des kontinuierlichen Spektrums (3. Spalte) bestimmt.

Als Filter wurden, soweit möglich, Metallfolien verwendet; die übrigen Stoffe wurden fein pulverisiert in Papier eingerieben. In der Tabelle ist bei jedem Filtermaterial die Lage der K-Absorptionskante angegeben und außerdem seine Wirksamkeit charakterisiert durch die Größe des Intensitätssprunges an der Grenze λ_A. Die Zahlen in den beiden letzten Spalten geben an, welcher Teil der auffallenden Strahlung hindurchgelassen wird für Wellenlängen, welche der Grenze nach der kurz- und langwelligen Seite unmittelbar benachbart sind. Die Strahlung ist um so homogener, je größer das Verhältnis dieser beiden Zahlen ist.

13. *Ausmessung der Spektren; Bestimmung von a_T und a_J.* Wir betrachten zunächst das Spektrum des kontinuierlichen Untergrundes der verschiedenen Strahlungen, wie es sich unter den durch Tab. 3 definierten Bedingungen ergibt. Es wurde, wie oben besprochen, in jedem Falle das Spektrum der ungefilterten Strahlung ausgemessen, ebenso der Absorptionskoeffizient des verwendeten Filters. Die Spektren der gefil-

terten Strahlung sind damit berechnet und durch die gestrichelten Kurven in der Fig. 8 dargestellt.

Die ausgezogenen Kurven stellen weiter wie die Kurve c in der obigen Fig. 6 die Intensitätsverteilung dar, wie man



Spektren des kontinuierlichen Untergrundes.
Fig. 8.

sie bei vollständiger Absorption der Strahlung in der Ionisierungskammer erhalten würde. Die Ordinaten dieser Kurven mußten gegenüber den ersteren in der Zeichnung stark verkleinert werden und müssen mit den beigefügten Zahlen multipliziert werden. Die Spektrallinien sind in diesen Figuren wieder nur der Lage nach angedeutet; ihre Intensität, relativ

zum kontinuierlichen Untergrund, beträgt gegen 30—60 Proz. der Gesamtintensität, wie im einzelnen der Tab. 4 zu entnehmen ist. Da man zur reinen Linienintensität noch die benachbarte des Kontinuums hinzurechnen kann, ist in Wahrheit die Homogenität der Strahlung nicht unwesentlich besser (vgl. das unten zu Fig. 9 bemerkte).

Im Platinspektrum tritt mit merklicher Intensität auch die L_α-Linie des Wolframs auf, welches sich, vom Glühdraht der Kathode her, stets auf der Antikathode etwas niederschlägt. Bei den übrigen Spektren liegen die Wolframlinien in Gebieten, die stärker absorbiert werden; merklich sind sie noch bei Eisen, jedoch so schwach, daß sie der Intensität des kontinuierlichen Untergrundes hinzugerechnet werden können. Bei dem Spektrum Fe (1) wurde außer mit Mangan auch mit dünner Eisenfolie gefiltert, um den kurzwelligen Teil stärker zu schwächen. Hier ist deshalb noch die K_β-Linie des Fe mit merklicher Intensität (etwa 7 Proz. derjenigen der α-Linie) vorhanden. Sie ist in Tab. 4 zum Kontinuum hinzugerechnet.

Aus den Intensitäten, wie sie durch die gestrichelten und die ausgezogenen Kurven, zusammen mit denen der Spektrallinien, sich ergeben, ist wie in Ziff. 11 berechnet, welcher Bruchteil der Strahlung in der Ionisierungskammer (a_J) bzw. in der Thermosäule (a_T) absorbiert wird. Die betreffenden Zahlen sind in der Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

Intensitätsverteilung in den Spektren.

Antikathode	Gemessene Ionisierung in 10,5 cm Luftstr.		Ionisierung, berechnet für vollst. Absorption		a_J	a_T
	Kontin.	Linie	Kontin.	Linie		
Ag	4,90	1,82	685	315	0,00672	0,87
Mo	13,2	4,60	650	350	0,0178	0,96
Fe (2)	30,0	93,0	475	525	0,123	1
Pt	35,8	19,9	725	275[1])	0,0557	0,987
Cu	39,8	62,2	395	605	0,102	1
Fe (1)	47,0	117	370	630	0,164	1

Für die Berechnung des Faktors a_J, dessen Wert, wie man sieht, für die Resultate von weit größerem Einfluß als

1) Verteilt sich zu 75 Proz. auf die Intensität der Pt-, zu 25 Proz. auf die der W-L_α-Linie.

a_T ist, muß der Luftabsorptionskoeffizient in Abhängigkeit von der Wellenlänge bekannt sein, und zwar nach Ziff. 6 der reine Absorptionskoeffizient abzüglich der Schwächung durch Zerstreuung. Von der Streustrahlung wird nämlich, wie man nach den obigen Angaben über die Dimensionen der Ionisierungskammer leicht nachrechnet, in ihr wenig mehr als etwa 1 Prom. wieder absorbiert. Die Werte des Absorptionskoeffizienten μ, die ich hier benutzt habe, sind in Tab. 5 angegeben, bezogen auf die Dichte $\varrho = 1$. Sie sind dem reichlichen in der Literatur vorhandenen Material entnommen, wobei ich jedoch insofern von dem üblichen Brauch abgewichen bin, als ich den Gang mit der Wellenlänge nicht mit einer einheitlichen λ-Potenz berechnet habe. Man muß jedenfalls im kurzwelligen Gebiet μ/ϱ proportional λ^3 setzen, während, wie ich in einer früheren Arbeit abgeleitet habe, für Wellenlängen $>$ etwa 1 Å.-E. der Exponent $= 2{,}8$ anzunehmen ist.[1]) Seitdem sind neue Messungen in diesem langwelligen Gebiete nicht ausgeführt worden und ich habe deshalb hier die früher benutzten Werte wieder zugrunde gelegt. Für die mittleren Wellenlängen wurden graphisch Zwischenwerte ermittelt.

Tabelle 5.

Luftabsorptionskoeffizienten

λ (Å.-E.)	μ/ϱ	λ (Å.-E.)	μ/ϱ
0,3	0,073	1,2	4,50
0,4	0,173	1,4	6,91
0,5	0,348	1,6	10,05
0,6	0,597	1,8	14,0
0,7	0,960	2,0	18,9
0,8	1,40	2,2	24,5
0,9	2,00	2,4	31,2
1,0	2,70	2,6	39,1

14. *Die Ergebnisse.* Bei den vergleichenden Messungen der Energie E und der Ionisierung J wurden, wie dies im Falle der Molybdänstrahlung oben näher angegeben ist, jeweils eine größere Zahl von Einzelwerten E/J gewonnen, deren Mittelwerte in der 2. Spalte der Tab. 6 zusammengestellt sind.

1) a. a. O., S. 584.

Diese sind nun umzurechnen auf vollständige Absorption in der Thermosäule sowie in der Ionisierungskammer, was jetzt einfach durch Multiplikation mit dem Faktor $b = a_J/a_T$ auszuführen ist. Hierbei sind die Werte der Tabelle zugleich alle mit einem weiteren, konstanten Faktor multipliziert, der sich aus den einzelnen, im Laufe der Darstellung angegebenen, Konstanten der Apparatur zusammensetzt. In der letzten Spalte erscheint also das Verhältnis Energie/Ionisierung in absolutem Maß, und zwar ausgedrückt durch die Energie, die im Mittel zur Bildung je eines Ionenpaares erforderlich ist. Es ist dies die schon eingangs eingeführte Größe ε, deren Energiebetrag anschaulich in Volt angegeben ist.

Tabelle 6.

Antikathode	E/J gemessen	$b = a_J/a_T$	$\varepsilon = \text{const}\, b \cdot E/J$ (Volt/Ionenpaar)
Ag	293	0,00773	35,7
Mo	121	0,0186	35,2
Fe (2)	18,2	0,123	35,1
Pt	38,5	0,0564	34,3
Cu	21,6	0,102	34,6
Fe (1)	13,8	0,164	35,6

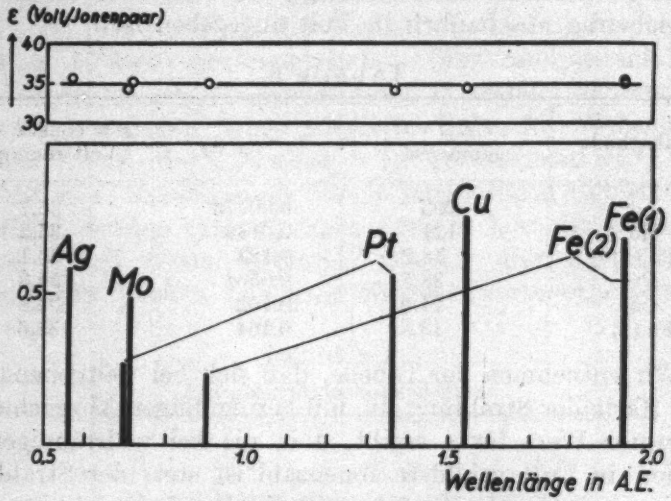
Wir entnehmen der Tabelle, daß sich bei weitgehend variierter Härte der Strahlung ein, mit geringfügigen Abweichungen, konstanter Wert für ε ergibt, d. h. die bei vollständiger Absorption in Luft gebildete Ionenzahl ist stets der Strahlungsenergie proportional. Zunächst gilt dies Ergebnis nicht für monochromatische, sondern nur für die Strahlung, deren spektrale Zusammensetzung durch Fig. 8 und Tab. 4 definiert ist. Man wird aber hieraus bereits schließen dürfen, daß auch für monochromatische Strahlung ε von der Wellenlänge unabhängig ist.

Da die spektrale Zusammensetzung der Strahlung jeweils bekannt ist, läßt sich diese letzte Aussage aber noch näher präzisieren auf Grund der folgenden Überlegung:

Die Ausmessung der Spektren gibt unmittelbar diejenige Intensitätsverteilung, wie sie durch die ionisierende Wirkung bestimmt ist, und man kann also daraus entnehmen (nach Tab. 4), daß beispielsweise bei der Cu-Strahlung rund 60 Proz. der Ionisierung durch die K_a-Linie, 40 Proz. durch die kontinuierliche Strahlung hervorgerufen wird; gemeint ist hier die Ionisierung bei vollständiger Absorption. Nimmt man

nun versuchsweise an, daß die gemessene Gestalt des Spektrums in erster Näherung gleich der wahren Energieverteilung ist, so gilt für die Wärmewirkung gleichfalls, daß sie zu 60 Proz. der K_α-Linie, zu 40 Proz. dem Kontinuum zuzuschreiben ist. Der in diesem Falle gemessene Wert $\varepsilon = 34{,}6$ Volt/Ionenpaar gilt also nicht nur für die Gesamtstrahlung, sondern auch für die monochromatische Strahlung der K_α-Linie allein.

Die gleiche Überlegung kann man für die übrigen Spektren anstellen, wobei sich gegenüber den Zahlen der Tab. 4 die Verhältnisse insofern noch günstiger gestalten, als man zur



ε in Abhängigkeit von der Wellenlänge.
Fig. 9.

Intensität der reinen Spektrallinie die des unmittelbar benachbarten Teiles des kontinuierlichen Spektrums hinzurechnen kann. Die Werte, die sich so ergeben, sind im unteren Teile der Fig. 9 zur Darstellung gebracht in der Weise, daß die ganze Höhe des Rechtecks = 1 gesetzt ist und der Teil der Gesamtstrahlung, der als monochromatisch anzusprechen ist, jeweils am Orte der betreffenden Wellenlänge durch die Höhe der eingezeichneten Ordinate repräsentiert wird. Die Figur läßt so anschaulicher als die bisherigen Tabellen erkennen, in welchem Grade die verwendeten Strahlungen homogen waren.

Es ist dabei aus dem Kontinuum zur Intensität der Spektrallinie der Teil hinzugerechnet, der sich von der Absorptions-

kante bis zu einer Wellenlänge erstreckt, die 5 Proz. größer als die der Linie ist. Im Falle der Pt-Strahlung sind die Intensitäten der Pt- und der W-L_α-Linien zusammengerechnet und zur Wellenlänge des Schwerpunktes eingetragen; außerdem ist hier, wie auch bei dem Spektrum Fe (2), der kurzwellige Teil des Kontinuums als annähernd monochromatisch berücksichtigt, und zwar ist bei Pt die im Reflexionswinkelbereich $\varphi = 5^0\ 30'$ bis $\varphi = 7^0\ 30'$ liegende Intensität zur mittleren Wellenlänge 0,7 Å.-E., bei Fe (2) die im Bereich $\varphi = 7^0\ 0'$ bis $\varphi = 10^0\ 0'$ liegende zur Wellenlänge 0,9 Å.-E. aufgetragen.

Dem vorstehend Besprochenen folgend können wir nun also zunächst die Werte von ε aus Tab. 6 als für diese einzelnen Wellenlängen gültig ansehen; sie sind dementsprechend im oberen Teile der Fig. 9 durch ○ eingetragen.

Im allgemeinen würde man nun den folgenden Weg einzuschlagen haben: falls ε von der Wellenlänge abhängig ist, muß sich dies bei einer solchen Darstellung zwar nicht exakt, aber doch dem Sinne nach zeigen. Man hätte dann auf Grund dieser angenähert festgelegten Wellenlängenabhängigkeit von ε aus den Spektralkurven der Fig. 8 die wahre Energieverteilung — und damit den Bruchteil der *Energie*, der innerhalb der Linie bzw. des Kontinuums liegt — neu zu berechnen und würde daraus eine zweite Näherung der wahren Werte von ε, die zu jeder Wellenlänge gehören, erhalten. Das gleiche Verfahren wäre dann gegebenenfalls zu wiederholen, bis man konstant bleibende Werte bekommt. Man sieht also, daß die Möglichkeit besteht, mit aller wünschenswerten Genauigkeit ε für monochromatische Strahlung zu bestimmen, wenn — wie es hier der Fall ist — eine größere Zahl von Messungen mit Strahlen verschiedener Härte vorliegt und wenn deren spektrale Zusammensetzung bekannt ist.

Tatsächlich erweist sich eine solche weitere Rechnung als überflüssig, da sämtliche Werte sich innerhalb der Fehlergrenzen von vornherein auf einer horizontalen Geraden anordnen. Der Wert für Fe (2) ist dabei insofern von besonderem Interesse, als sich auch hier, wo absichtlich eine stark inhomogene Strahlung gewählt war, ein vorzüglicher Anschluß an die übrigen Messungen zeigt, wenn man die Strahlung auf die zwei angegebenen Wellenlängen konzentriert denkt und jeder den gleichen Wert von ε zulegt. Bei jeder anderen Unter-

teilung würde man in Widerspruch zu den übrigen Ergebnissen geraten. Ähnliches gilt auch für die Pt-Strahlung.

Wir können also abschließend feststellen:

Bei der Luftionisierung durch Röntgenstrahlen verschiedener Wellenlänge zwischen etwa 0,56 und 2 Å.-E. ist unabhängig von der Wellenlänge stets der gleiche Energiebetrag von

$$\varepsilon = 35 \text{ Volt}$$

zur Bildung je eines Ionenpaares erforderlich.

Es bestand die Absicht, die Messungen nach langen Wellen hin noch weiter auszudehnen. So wurden längere Versuche mit der Strahlung einer Cr-Antikathode ($\lambda \sim 2{,}3$ Å.-E.) ausgeführt, die jedoch zeigten, daß bei den hier anzuwendenden sehr niedrigen Spannungen Resultate mit einigermaßen brauchbarer Genauigkeit nicht zu erreichen waren.

Nach kurzen Wellen hin schließen die schon oben erwähnten Messungen von Grebe und Kriegesmann sich den meinigen an, jedoch so, daß sich die Bereiche nicht überdecken. Diese Messungen zeigen unterhalb 0,5 Å.-E. mit weiter abnehmender Wellenlänge einen recht scharfen Anstieg von ε, der gegenüber dem übrigen konstanten Verlauf einigermaßen überraschend ist. Es ist jedoch schwer zu beurteilen, wieweit dieser Anstieg durch die genannten Messungen sichergestellt ist, zumal in diesem Gebiete ein genauer Wert des Luftabsorptionskoeffizienten kaum anzugeben ist (vgl. S. 113), wie auch Grebe und Kriegesmann hervorheben. Daneben sind aber gegen die Zuverlässigkeit der Energiebestimmung kürzlich von Aurén[1]) Bedenken geäußert worden; Aurén hat unter gleichen Bedingungen wie Kriegesmann die Energiemessung wiederholt, mit stark abweichenden Resultaten, hat es jedoch leider unterlassen, den direkten Vergleich mit der ionisierenden Wirkung auszuführen.

Die Strahlung war auch bei den Versuchen von Kriegesmann nicht monochromatisch; er mißt mit der Gesamtstrahlung einer Wolfram-Antikathode und variiert die Härte durch Änderung der Spannung und verschieden starke vorgeschaltete Kupferfilter, so daß jeweils vorwiegend das kurzwellige Ende des kontinuierlichen Spektrums ausgesondert

1) T. E. Aurén, Meddel. från K. Vetenskapsakadem. Nobelinst. 6. Nr. 13. 1925.

wird. Wie man den in der Arbeit angegebenen Zahlen entnehmen kann, ist die Homogenität dieser Strahlung nicht sehr gut. So wird beispielsweise angegeben, daß bei einer Effektivspannung von 50 kVolt die mittlere Wellenlänge der Strahlung etwa 0,4 Å.-E.[1]) beträgt. Rechnet man nur mit einem Scheitelwert der Spannung von 70 kVolt, so ergibt sich die kürzeste in der Strahlung vorhandene Wellenlänge zu 0,18 Å.-E., die Gesamtstrahlung dürfte also wohl gegen 3 Oktaven umfassen. Ihre spektrale Zusammensetzung ist nun bei Kriegesmann nicht bestimmt worden, vielmehr wurde die mittlere Wellenlänge durch Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Gesamtstrahlung ermittelt. Diese kann leicht mit starken Fehlern behaftet sein, insbesondere wenn dabei die Intensitäten durch die Ionisierung in Luft gemessen werden, wobei die kurzwelligen Teile ungebührlich stark unterdrückt erscheinen (man vgl. dazu die verschiedenen Kurven in Fig. 6). Da hieraus wiederum berechnet ist, welcher Bruchteil der auffallenden Strahlung in der Ionisierungskammer absorbiert wurde, können auch die Endergebnisse stark gefälscht sein; ob und in welchem Maße dies der Fall ist, läßt sich allerdings ohne weitere Messungen nicht übersehen.

Die auf S. 99 erwähnten neuen Messungen von Grebe erstrecken sich nun weiter in das langwellige Gebiet und zeigen bis 1,5 Å.-E. hin in Übereinstimmung mit meinen Untersuchungen, daß hier ε von der Wellenlänge unabhängig ist. Eine Diskrepanz besteht nur noch hinsichtlich des Absolutwertes von ε, den Grebe zu 21 Volt/Ionenpaar angibt. Wenn auch die Genauigkeit des von mir bestimmten Absolutwertes nicht sehr groß ist — vgl. dazu das Folgende —, so liegt doch dieser Unterschied weit außerhalb der Fehlergrenzen und bedarf jedenfalls noch einer Aufklärung.

Die Kenntnis der Konstanz von ε gestattet nun, wie kurz erwähnt sei, in Verbindung mit einer Arbeit von Berthold und Glocker[2]), auch das Verhältnis zwischen der Energie und der photographischen Wirkung der Röntgenstrahlen zu

---

1) Kriegesmann gibt als mittlere Wellenlänge hier 0,397 an, doch scheint mir in Anbetracht der oben geschilderten Sachlage ein so genauer Wert nicht gerechtfertigt.

2) R. Berthold und R. Glocker, Ztschr. f. Phys. **31**. S. 259. 1925. R. Berthold, Ann. d. Phys. **76**. S. 409. 1925.

bestimmen. Berthold und Glocker haben die Schwärzung S mit der ionisierenden Wirkung J der Strahlen verglichen und finden in dem Spektralgebiet, das sich mit dem hier untersuchten deckt, einen geringen Anstieg von S/J nach langen Wellen hin. Es ist nun aber zu beachten, daß sie den Luftabsorptionskoeffizienten auch in diesem Gebiet der dritten Potenz der Wellenlänge proportional ansetzen, wodurch sie etwas andere Werte erhalten als ich sie in Tab. 5 angegeben habe. Rechnet man die Ergebnisse entsprechend um, so zeigt sich, daß das Verhältnis Schwärzung/Energie in diesem Bereich ebenfalls angenähert von der Wellenlänge unabhängig ist. Für die anschließenden kürzeren Wellen hatte schon früher Bouwers[1]) durch direkten Vergleich der Schwärzung mit der bolometrisch gemessenen Energie ein angenähert konstantes Verhältnis ermittelt.

15. *Genauigkeit der Ergebnisse.* Auf Grund der vorliegenden Untersuchungen wird es jetzt möglich sein, mit der Ionisierungsmethode wirkliche Intensitätsmessungen an Röntgenstrahlen auszuführen, und es ist deshalb von Wichtigkeit, ihre Genauigkeit zu betrachten, da diese auch für später anschließende Messungen maßgebend sein wird.

Es ist hier getrennt zu betrachten einerseits die Konstanz des Faktors ε bei veränderter Wellenlänge, auf der anderen Seite sein Absolutwert.

Für die Relativwerte kommt einmal die reine Meßgenauigkeit bei der Bestimmung des Verhältnisses E/J in Betracht. Hier ergaben alle Beobachtungsreihen ein ähnliches Bild, wie es in Ziff. 10 am Beispiel der Molybdänstrahlung besprochen wurde: im Einzelfalle können größere Abweichungen auftreten, jedoch ließ es sich stets durch Häufung der Beobachtungen erreichen, daß der Fehler des Mittelwertes nur etwa 1 Proz. beträgt. Lediglich bei der Meßreihe Fe (1) ist wegen der sehr schwachen Intensität die Genauigkeit geringer; der Fehler mag hier 2 Proz. betragen.

Weiter sind die Werte a_T und a_J zu betrachten, von denen, wie schon hervorgehoben wurde, a_T recht genau bestimmbar ist. Zu beachten ist hier nur, daß wir für die nicht berücksichtigten Energieverluste durch Sekundärstrahlung aus den

1) A. Bouwers, Over het meten der Intensiteit van Röntgenstralen. Dissertation, Utrecht 1924.

Ag-Blechen der Thermosäule in Ziff. 3 einen möglichen Fehler bis zu 1 Proz. berechnet hatten. Soweit solche Verluste auftreten, sind sie für verschiedene Wellenlängen jedenfalls ein wenig verschieden, doch bleibt der dadurch etwa hervorgerufene Fehler in den Relativwerten von ε sicher auch unter 1 Proz. Allein für die ganz kurzwellige Strahlung, unterhalb der Anregungsgrenze des Ag, könnte der Fehler durch Sekundärstrahlung größer werden. Aus diesem Grunde wurde bei der Messung mit Ag- und mit Mo-Antikathode die Spannung möglichst niedrig gewählt, so daß, wie der Fig. 8 zu entnehmen ist, nur beim Silberspektrum diese Grenze etwas überschritten wurde; sie liegt etwa beim Reflexionswinkel 4° 30′ und man sieht, daß nur ein verschwindender Teil der Gesamtstrahlung jenseits dieser Grenze liegt.

Schwieriger ist die Genauigkeit des Wertes a_J abzuschätzen. Um hier einen Anhalt zu bekommen, habe ich den folgenden Weg eingeschlagen: Jedes Spektrum ist mehrmals ausgemessen worden, die Mittelwerte sind in Fig. 8 dargestellt. Zu diesen Kurven habe ich nun in einigen Fällen diejenigen Kurven gezeichnet, die beiderseits innerhalb der Beobachtungsfehler noch möglich sind, und habe aus diesen dann wiederum die Werte von a_J berechnet. Es ergaben sich so Abweichungen bis 5 Proz. von den Mittelwerten; der Einfluß der Gestalt des Spektrums ist um so größer, je geringer die Linienintensität relativ zum Kontinuum ist. Die Messungen an Fe und Cu sind also in dieser Hinsicht genauer als die an Pt, Mo und Ag. Diese Unsicherheit im Werte a_J entstammt zum Teil reinen Beobachtungsfehlern bei der Ausmessung des Spektrums, zum anderen Teil rührt sie daher, daß an verschiedenen Tagen die Spannung nicht exakt reproduzierbar war. Insofern wird sie also durch die Mittelung über die verschiedenen E/J-Werte mit ausgeglichen, da die Schwankungen in beiden Fällen auf der gleichen Ursache beruhen.

Es ist schließlich zu bedenken, daß bei der Absorption der Strahlen in der Luft der Ionisierungskammer die K-Strahlung des Argons angeregt wird und daß, soweit die Dimensionen der Kammer nicht ausreichen, um letztere wieder zu absorbieren, sich eine etwas zu geringe Ionisierung ergeben wird. In der Tat wird, der Größenordnung nach, die Fluoreszenzstrahlung des Argons in der Kammer nur zu etwa 50 Proz. wieder

absorbiert; da von der Gesamtabsorption in Luft etwa 15 Proz. auf das K-Niveau des Argons entfallen[1]), würde dies einen Verlust von 3—4 Proz. bedeuten können in dem ungünstigsten Falle der Fe-K_α-Strahlung. Bei dieser wird nämlich, wenn sie im Argonatom absorbiert wird, etwa die Hälfte der Energie zur Ablösung des K-Elektrons verbraucht. Es ist jedoch anzunehmen, daß der Verlust geringer ist, da wahrscheinlich der Nutzeffekt der Fluoreszenzstrahlung < 1 ist[2]); er ist dann nicht mehr von nennenswerter Bedeutung.

Zusammenfassend möchte ich deshalb den möglichen Fehler in der Messung der Relativwerte auf etwa 5 Proz. veranschlagen.

Dabei ist vorausgesetzt, daß die zur Berechnung benutzten Werte des Luftabsorptionskoeffizienten aus Tab. 5 richtig sind, jedenfalls relativ zueinander. Sie fallen heraus, wenn man bei der praktischen Anwendung aus gemessener Luftionisation wahre Intensitäten berechnen will, da es hier nicht auf die Ionisierung in einer unendlich langen Kammer ankommt, sondern auf die pro Zentimeter Strahllänge in Luft gebildete Ionenzahl. Diese ist, soweit ε nach meinen Messungen als konstant angesehen werden darf, den Werten μ/ϱ der Tab. 5 proportional.

Diese Konstanz ist innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen gut gewährleistet und dadurch der Mittelwert mit erheblich größerer Genauigkeit festgelegt. In seine Absolutbestimmung gehen jedoch noch eine Anzahl weiterer Größen ein, und zwar:

1. Energiemessung: die Empfindlichkeit der Thermosäule, die, nach Ziff. 5, nur mit einer Genauigkeit von etwa 10 Proz. angegeben werden kann.

2. Ionisierungsmessung:

a) der Influenzierungskoeffizient des Harmsschen Kondensators mit einer Genauigkeit von 0,5 Proz.;

b) die Breite des Schlitzverschlusses mit einer Genauigkeit von 1 Proz.;

c) die wirksame Länge der Ionisierungskammer mit einer Genauigkeit von 1,5 Proz.

---

1) Nach C. T. R. Wilson, a. a. O., S. 6.

2) Besonders bei leichten Elementen; vgl. W. Bothe, Physikal. Ztschr. 26. S. 410. 1925.

Im ganzen wird man also hier mit der Möglichkeit eines Fehlers von etwa 15 Proz. zu rechnen haben; da eine genaue Kenntnis des Absolutwertes von ε für verschiedene Probleme, die allerdings über das unmittelbare Ziel dieser Arbeit hinausgehen, von Interesse ist, soll weiter versucht werden, diese Bestimmung zu verbessern.

Zusammenfassung.

Durch gleichzeitige Messung der Energie von Röntgenstrahlen verschiedener Härte und der in einer definierten Luftstrecke bewirkten Ionisierung soll bestimmt werden, wie groß der Energiebetrag ε ist, der im Mittel zur Bildung je eines Ionenpaares erforderlich ist, und insbesondere, ob dieser Wert von der Wellenlänge der Strahlung abhängig ist.

Die Strahlungsenergie wird mit einer empfindlichen Thermosäule in Verbindung mit einem Panzergalvanometer gemessen; die Bedingungen, welche bei einer fehlerfreien Energiemessung zu beachten sind, werden ausführlich besprochen und bei der Konstruktion der Thermosäule soweit als möglich berücksichtigt.

Die Strahlung ist nicht streng monochromatisch. Benutzt wird die Gesamtstrahlung verschiedener Antikathodenmetalle, in Verbindung mit passenden Filtern, so daß aus dieser jeweils die betreffende K_α-Linie vorwiegend ausgesondert wird. Die resultierende spektrale Zusammensetzung dieser Strahlungen wird mit einem Ionisationsspektrometer besonders bestimmt.

Auf diese Weise ist es möglich, die Unbestimmtheiten auszumerzen, die sonst einer Messung mit nicht monochromatischer Strahlung anhaften. Insbesondere gestattet die Kenntnis der Spektren, genau anzugeben, welcher Bruchteil der auffallenden Strahlung bei der Erwärmung der Thermosäule bzw. bei der Ionisierung innerhalb der Luftstrecke der Meßkammer wirksam ist.

Es ergibt sich, daß in dem Wellenlängenbereich von 0,56 bis 2 Å.-E., der untersucht wurde, die Größe ε von der Wellenlänge unabhängig ist, mit einer gesamten Meßgenauigkeit von etwa 5 Proz. Der Absolutwert wird zu

$$\varepsilon = 35 \pm 5 \text{ Volt/Ionenpaar}$$

bestimmt.

Die vorstehende Arbeit wurde im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München ausgeführt, und ich benutze gern die Gelegenheit, Hrn. Geheimrat J. Zenneck für seine stets bereitwillige Unterstützung meinen besten Dank auszusprechen. Ich bin ferner zu großem Dank verpflichtet Hrn. Geheimrat W. Wien für freundliche Überlassung des verwendeten Panzergalvanometers, sowie der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Helmholtz-Gesellschaft für die Förderung, die sie meiner Arbeit durch Bewilligung erforderlicher Hilfsmittel angedeihen ließen.

München, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, Januar 1926.

(Eingegangen 19. Januar 1926.)

2. *Untersuchung von Kolloidpartikeln in Wechselfeldern verschiedener Frequenzen*[1]; *von Otto Blüh.*

In diesen Annalen habe ich vor kurzer Zeit eine Untersuchung über die Abhängigkeit der Beweglichkeit von Kolloidpartikeln von der Frequenz mitgeteilt. Es ergab sich zwischen dem Experiment und der Theorie eine Unstimmigkeit, indem mit zunehmender Frequenz die Beweglichkeit nicht konstant bleibt, sondern größer wird. Kürzlich hat mich Hr. Professor Ornstein liebenswürdigerweise darauf aufmerksam gemacht, daß die Diskrepanz zu erklären ist, wenn die von mir verwendete Differentialgleichung (4) folgendermaßen geändert wird. Nach Lamb, Hydrodynamik (Deutsche Ausgabe S. 726) ist die Formel für die Kraft der umgebenden Flüssigkeit auf eine schwingende Kugel vom Radius a und der Dichte ϱ:

$$X = -\frac{4}{3}\pi\varrho a^3\left(\frac{1}{2}+\frac{9}{4\beta a}\right)\frac{d^2x}{dt^2} - B\left(1+\sqrt{\frac{a\nu}{2\mu}}\right)\frac{dx}{dt},$$

wobei B der Beweglichkeitskoeffizient ist. Da $\frac{4}{3}\pi\varrho a^3 = m$ ist, so folgt, wenn man $\alpha = \sqrt{\frac{a}{2\mu}}$ setzt, daß der Ausdruck

$$m\frac{d^2x}{dt^2} - m_0\cdot\frac{d^2x}{dt^2} - B\left(1+\alpha\sqrt{\nu}\right)\frac{dx}{dt},$$

wobei

$$m_0 = m\left(\frac{1}{2}+\frac{9}{4\beta a}\right)$$

gleich der äußeren Kraft ist, also

$$(4a)\quad (m+m_0)\cdot\frac{d^2x}{dt^2} = -B\left(1+\alpha\sqrt{\nu}\right)\frac{dx}{dt} + A\cdot\sin\nu t.$$

Für die Amplitude der Partikelschwingung ergibt sich:

$$H = \frac{A}{\nu(m+m_0)\cdot\sqrt{\nu^2+\frac{1}{(m+m_0)^2B^2\left(1+\alpha\sqrt{\nu}\right)^2}}},$$

1) O. Blüh, Ann. d. Phys. 78. S. 177. 1925.

oder in der angenäherten Form analog zu (6)[1]):

$$H = \frac{A}{\nu} \cdot B\left(1 + \alpha\sqrt{\nu}\right).$$

Daraus folgt

(8a) $$H\nu = C \cdot \left(1 + \alpha\sqrt{\nu}\right).$$

Setzt man nunmehr

$$H_1 \nu_1 = C\left(1 + \alpha\sqrt{\nu_1}\right),$$
$$H_2 \nu_2 = C\left(1 + \alpha\sqrt{\nu_2}\right),$$
$$H_3 \nu_3 = C\left(1 + \alpha\sqrt{\nu_3}\right),$$

so erhält man aus meinen Resultaten von S. 187[1]) für

(a) $$\alpha\left(\sqrt{\nu_2} - \sqrt{\nu_1}\right) = 0{,}08$$

und

(b) $$\alpha\left(\sqrt{\nu_3} - \sqrt{\nu_1}\right) = 0{,}15.$$

Das Verhältnis $\frac{\sqrt{\nu_3} - \sqrt{\nu_1}}{\sqrt{\nu_2} - \sqrt{\nu_1}}$ ergibt den Wert **1,8**.

Berechnet man den letzten Ausdruck bloß mit Verwendung der Frequenzwerte $\nu_1 = 50$, $\nu_2 = 177$, $\nu_3 = 308$, so bekommt man **1,7**, also recht gute Übereinstimmung.

Unter Verwendung von $\alpha = \sqrt{\frac{a}{2\mu}}$ läßt sich noch der Partikelradius berechnen. Aus (a) und (b) folgt für α als Mittelwert 0,0135. Nimmt man für $\mu = 0{,}01$, so ergibt sich für den durchschnittlichen Partikelradius die Größe von 36 $\mu\mu$, ein Wert, der in die richtige Größenordnung der Radien der verwendeten Kolloidpartikel fällt.

Für den Hinweis auf obige Überlegungen bin ich Hrn. Prof. Ornstein zu Dank verpflichtet.

Prag, 23. Januar 1926.

---

1) O. Blüh, Ann. d. Phys. 78. S. 177. 1925.

(Eingegangen 25. Januar 1926.)

3. *Über die künstliche Doppelbrechung in zylindrischen Glaskörpern bei Einwirkung äußerer Drucke;*

von Helene Rieth: geb. Marx.

(Gießener Dissertation.)

Vor einigen Jahren hat Hr. W. König in einer in den Annalen erschienenen Arbeit[1]) im Anschluß an die von Clebsch[2]) aufgestellte allgemeine Lösung die Formeln für die Spannungsverteilung in einer kreisförmigen Platte bei vorgeschriebenen Verschiebungen ihrer Randpunkte entwickelt und auf einen eigentümlichen Sonderfall angewandt. Man kann die gleichen Formeln auch für den Fall benutzen, daß nicht die Verschiebungen, sondern die Druckkräfte am Rande der Platte gegeben sind, und man kann in dieser Weise mit Leichtigkeit beliebige Fälle behandeln, indem man die Verteilung der Druckkräfte um den Rand herum in Fourierschen Reihen darstellt. Hr. W. König hat die beiden Fälle behandelt, daß die Platte in zwei gegenüberliegenden Punkten, oder in drei in gleichen Abständen angeordneten Punkten gedrückt wird, und hat die gefundenen Formeln von Frl. H. Steinheil durch Untersuchung der durch die inneren Spannungen in einer Glasplatte hervorgerufenen künstlichen Doppelbrechung prüfen lassen.[3]) Ich selbst unternahm auf Veranlassung von Hrn. W. König die gleiche Untersuchung für den Fall, daß die Glasplatte einerseits einem über die eine Hälfte des Randes gleichmäßig verteilten Normaldruck, andererseits einer in der Mitte der anderen Randhälfte angreifenden Druckkraft unterworfen wird. Bei der Entwicklung der Theorie ergab sich die Möglichkeit, die unendlichen Reihen, in denen sich zunächst

1) W. König, Ann. d. Phys. (4) 52. S. 553. 1917.

2) A. Clebsch, Theorie der Elastizität fester Körper, Leipzig, Teubner, 1862.

3) H. Steinheil, Dissertation, Gießen 1920.

die Ergebnisse der Rechnung darstellen, mit Hilfe eines einfachen Kunstgriffes zu summieren und auf eine endliche geschlossene Form zu bringen. Ebenso läßt sich mit den anderen, von Hrn. König behandelten Fällen verfahren, was zu relativ einfachen Ergebnissen führt.

Theorie der Doppelbrechung bei radialen Drucken.

Das Problem wird als ebenes Problem in der XY-Ebene behandelt, so daß nur die Normalspannungen t_{11} und t_{22} und die Schubspannung t_{12} in Frage kommen. Sie lassen sich nach Gl. (15) der genannten Abhandlung von W. König mit Hilfe einer Spannungsfunktion F ermitteln, die sich entsprechend Gl. (18) in Polarkoordinaten durch die unendliche Reihe

$$F = \sum (A_n - B_n r^2) r^n \cos n\varphi \tag{1}$$

darstellen läßt. Nach Gl. (19) sind die Schubspannungen dann gegeben durch

$$t_{12} = + \sum n[(n-1)A_n - (n+1)B_n r^2] r^{n-2} \cdot \sin(n-2)\varphi. \tag{2}$$

Sind die Bedingungen des Falles solcher Art, daß in den Randpunkten der Scheibe, d. h. für $r = r_0$, nur Druck- und keine Schubkräfte wirken, also t_{12} am Rande gleich Null ist, so gilt die Beziehung

$$A_n = \frac{n+1}{n-1} B_n r_0^2. \tag{3}$$

Setzt man diese Werte von A_n in die Ausdrücke der Gl. (19) für die Spannungen ein, so erhält man die Formeln

$$\left\{\begin{aligned} t_{11} &= - \sum n(n+1) B_n (r_0^2 - r^2) r^{n-2} \cos(n-2)\varphi \\ &\qquad - \sum 2(n+1) B_n r^n \cos n\varphi, \\ t_{22} &= + \sum n(n+1) B_n (r_0^2 - r^2) r^{n-2} \cos(n-2)\varphi \\ &\qquad - \sum 2(n+1) B_n r^n \cos n\varphi, \\ t_{12} &= + \sum n(n+1) B_n (r_0^2 - r^2) r^{n-2} \sin(n-2)\varphi. \end{aligned}\right. \tag{4}$$

Für die folgenden Anwendungen kommt nur die Differenz der Hauptspannungen in Betracht, die nach Gl. (7) der älteren Abhandlung gegeben ist durch

$$T_1 - T_2 = \sqrt{(t_{11} - t_{22})^2 + 4 t_{12}^2} \tag{5}$$

und der Winkel p_m, den die Richtung des Hauptspannungs-

kreuzes mit dem Achsenkreuz der XY bildet, der nach Gl. (6) durch

$$\operatorname{tg} 2 p_m = \frac{2 t_{12}}{t_{11} - t_{22}} \tag{6}$$

gegeben ist. Für die Lösung des Problems genügt also die Berechnung der beiden Reihen:

$$\begin{cases} t_{11} - t_{22} = -2(r_0^2 - r^2) \sum n(n+1) B_n r^{n-2} \cos(n-2)\varphi = \\ \qquad\qquad -2(r_0^2 - r^2) \cdot C, \\ 2 t_{12} = +2(r_0^2 - r^2) \sum n(n+1) B_n r^{n-2} \sin(n-2)\varphi = \\ \qquad\qquad +2(r_0^2 - r^2) \cdot S, \end{cases} \tag{7}$$

wenn man mit C und S die beiden, ganz gleich gebauten unendlichen Reihen bezeichnet, die sich nur durch cos und sin

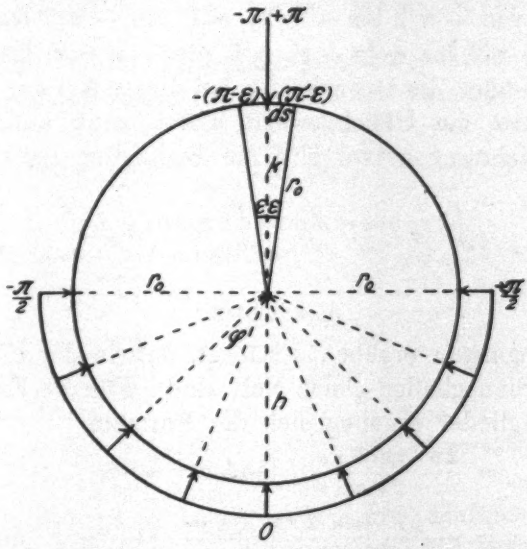


Fig. 1.

unterscheiden. Die Koeffizienten B_n dieser Reihen sind durch die Drucke R bestimmt, die von außen auf den Rand der Scheibe ausgeübt werden. Denn einerseits läßt sich die vorgeschriebene Verteilung dieser Drucke durch eine Fouriersche Reihe darstellen, deren Koeffizienten unter Berücksichtigung der das Gleichgewicht der am Rande wirkenden Kräfte ausdrückenden Bedingung zu berechnen sind; andererseits ent-

sprechen den äußeren Drucken Normalspannungen am Rande, für die sich aus (4) die Gleichung ergibt

$$R = -2\sum(n+1)B_n r_0^n \cos n\varphi. \tag{8}$$

Die Gleichsetzung beider Reihen führt zur Kenntnis der Werte von B_n.

Fall I. Der Druck wirke einerseits auf einen Punkt des Randes, bzw. auf einen kleinen Winkelbereich $\pm\varepsilon$ zu beiden Seiten dieses Punktes, andererseits in gleichmäßiger Verteilung auf den gegenüberliegenden Halbkreis (s. Fig. 1). Die Winkel φ werden dabei von der Mitte des letzteren Druckbereiches aus gezählt. Der konstante Wert der Druckkraft im Winkelbereich 2ε sei k, in dem unteren Halbkreis dagegen h. Für die Berechnung der Koeffizienten der Fourierschen Reihe ist also die unter dem Integralzeichen auftretende Funktion $R(\varphi)$ zu setzen $= h$ von $-\pi/2$ bis $+\pi/2$, $= 0$ von $-\pi/2$ bis $-(\pi-\varepsilon)$ und von $+\pi/2$ bis $+(\pi-\varepsilon)$, $= k$ von $-(\pi-\varepsilon)$ bis $+(\pi-\varepsilon)$. Damit sich aber die Druckkräfte bei dieser Art der Verteilung an der Platte das Gleichgewicht halten, muß außerdem, wie aus der Zeichnung hervorgeht, die Bedingung bestehen

$$\int_{-(\pi-\varepsilon)}^{+(\pi-\varepsilon)} k r_0 \cos\varphi\, d\varphi = \int_{-\pi/2}^{+\pi/2} h r_0 \cos\varphi\, d\varphi \tag{9}$$

also

$$h = k \sin\varepsilon. \tag{10}$$

Diese Bedingungen ergeben zunächst, daß in der Fourierschen Reihe alle Sinusglieder gleich Null sind. Für die Koeffizienten der Cosinusglieder ergeben sich die Formeln

$$\begin{cases} b_{2\nu} = \dfrac{2h}{\pi} \dfrac{\sin 2\nu\varepsilon}{2\nu \sin\varepsilon} \quad (\text{außer } \nu = 0), \\ b_{2\nu+1} = -\dfrac{2h}{\pi}\left[\dfrac{\sin(2\nu+1)\varepsilon}{(2\nu+1)\sin\varepsilon} - \dfrac{(-1)^\nu}{2\nu+1}\right], \quad \text{also } b_1 = 0, \\ b_0 = \dfrac{2h}{\pi}\left[\dfrac{\varepsilon}{\sin\varepsilon} + \dfrac{\pi}{2}\right]. \end{cases} \tag{11}$$

Die Gleichsetzung dieser Ausdrücke mit den Koeffizienten der Reihe (8) ergibt die Werte der Größen B_n als Funktionen der äußeren Drucke:

$$\begin{cases} B_{2\nu} = -\dfrac{h}{(2\nu+1)\pi r_0^{2\nu}} \cdot \dfrac{\sin 2\nu\varepsilon}{2\nu\sin\varepsilon}, \\ B_{2\nu+1} = \dfrac{h}{(2\nu+2)\pi r_0^{2\nu+1}} \cdot \left[\dfrac{\sin(2\nu+1)\varepsilon}{(2\nu+1)\sin\varepsilon} - \dfrac{(-1)^\nu}{2\nu+1}\right]. \end{cases} \tag{12}$$

Damit nehmen die Reihen C und S folgende Form an, wenn wir den konstanten Faktor $h/\pi r_0^2$ vor das Summenzeichen setzen und bei der weiteren Berechnung vorläufig fortlassen, und wenn wir ferner das Verhältnis r/r_0 mit ϱ bezeichnen:

$$(13)\quad \begin{cases} C = -\dfrac{\sin 2\varepsilon}{\sin\varepsilon} + \left(\dfrac{\sin 3\varepsilon}{\sin\varepsilon} + 1\right)\varrho\cos\varphi - \dfrac{\sin 4\varepsilon}{\sin\varepsilon}\varrho^2\cos 2\varphi \\ \qquad\qquad + \left(\dfrac{\sin 5\varepsilon}{\sin\varepsilon} - 1\right)\varrho^3\cos 3\varphi - \cdots, \\ S = +\left(\dfrac{\sin 3\varepsilon}{\sin\varepsilon} + 1\right)\varrho\sin\varphi - \dfrac{\sin 4\varepsilon}{\sin\varepsilon}\varrho^2\sin 2\varphi \\ \qquad\qquad + \left(\dfrac{\sin 5\varepsilon}{\sin\varepsilon} - 1\right)\varrho^3\sin 3\varphi - \cdots. \end{cases}$$

Beide Reihen lassen sich in Potenzreihen verwandeln, die sich leicht summieren lassen, mittels der bekannten Beziehung:

$$(14)\quad \cos n\varphi = \frac{e^{in\varphi} + e^{-in\varphi}}{2} \quad \text{und} \quad \sin n\varphi = \frac{e^{in\varphi} - e^{-in\varphi}}{2i}.$$

Zur leichteren Durchführung der Rechnung ist es zweckmäßig, die Glieder jeder Reihe zu zwei Reihen zusammenzufassen:

$$(15)\quad \begin{cases} C_1 = +\sum_0^\infty (-1)^{\nu+1}\dfrac{\sin(\nu+2)\varepsilon}{\sin\varepsilon}\varrho^\nu\cos\nu\varphi, \\ C_2 = +\sum_1^\infty (-1)^{\nu+1}\varrho^{2\nu-1}\cos(2\nu-1)\varphi, \\ S_1 = +\sum_0^\infty (-1)^{\nu+1}\dfrac{\sin(\nu+2)\varepsilon}{\sin\varepsilon}\varrho^\nu\sin\nu\varphi, \\ S_2 = +\sum_1^\infty (-1)^{\nu+1}\varrho^{2\nu-1}\sin(2\nu-1)\varphi, \end{cases}$$

Die Reihen C_2 und S_2 lassen sich durch Einführung der Beziehung (14) unmittelbar in Potenzreihen verwandeln und summieren. Man erhält:

$$(16)\quad C_2 = \frac{(1+\varrho^2)\varrho\cdot\cos\varphi}{1+2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4} \quad \text{und} \quad S_2 = \frac{(1-\varrho^2)\varrho\cdot\sin\varphi}{1+2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4}.$$

Die Reihen C_1 und S_1 müssen dagegen zunächst mit Hilfe der trigonometrischen Beziehung:

$$\sin(\nu+2)\varepsilon\cdot\cos\nu\varphi = \frac{\sin[\nu(\varphi+\varepsilon)+2\varepsilon]+\sin[\nu(\varepsilon-\varphi)+2\varepsilon]}{2}$$

bzw. $$\sin(\nu+2)\varepsilon\cdot\sin\nu\varphi = \frac{-\cos[\nu(\varphi+\varepsilon)+2\varepsilon]+\cos[\nu(\varepsilon-\varphi)+2\varepsilon]}{2}$$

in Summen von zwei Reihen zerlegt werden, die sich dann ebenfalls in Potenzreihen umwandeln und summieren lassen. Dies ergibt:

$$(17)\quad \begin{cases} C_1 = -\dfrac{\sin 2\varepsilon + \varrho\cos\varphi(2\sin\varepsilon+\sin 3\varepsilon) + \varrho^2\sin 2\varepsilon(1+\cos 2\varphi)+\varrho^3\sin\varepsilon\cos\varphi}{\sin\varepsilon\left(1+2\varrho\cos(\varphi+\varepsilon)+\varrho^2\right)\left(1+2\varrho\cos(\varphi-\varepsilon)+\varrho^2\right)}, \\ S_1 = +\dfrac{\varrho\sin 3\varepsilon\sin\varphi+\varrho^2\sin 2\varepsilon\sin 2\varphi+\varrho^3\sin\varepsilon\cdot\sin\varphi}{\sin\varepsilon\left(1+2\varrho\cos(\varphi+\varepsilon)+\varrho^2\right)\left(1+2\varrho\cos(\varphi-\varepsilon)+\varrho^2\right)}. \end{cases}$$

Die Summation der Ausdrücke (16) und (17) ergibt die Werte von C und S und damit nach (7) die Werte von $t_{11}-t_{22}$ und von $2t_{12}$:

$$(18)\quad \begin{cases} t_{11}-t_{22} = +4(1-\varrho^2)\dfrac{h\cos\varepsilon}{\pi} \\ \quad\cdot\dfrac{1+2\varrho\cos\varphi\cos\varepsilon+2\varrho^2\cos 2\varphi+2\varrho^3\cos 3\varphi\cos\varepsilon+\varrho^4\cos 4\varphi}{\left(1+2\varrho\cos(\varphi+\varepsilon)+\varrho^2\right)\left(1+2\varrho\cos(\varphi-\varepsilon)+\varrho^2\right)(1+2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4)}, \\ 2t_{12} = +4(1-\varrho^2)\dfrac{h\cos\varepsilon}{\pi} \\ \quad\cdot\dfrac{2\varrho\sin\varphi\cos\varepsilon+2\varrho^2\sin 2\varphi+2\varrho^3\sin 3\varphi\cos\varepsilon+\varrho^4\sin 4\varphi}{\left(1+2\varrho\cos(\varphi+\varepsilon)+\varrho^2\right)\left(1+2\varrho\cos(\varphi-\varepsilon)+\varrho^2\right)(1+2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4)}. \end{cases}$$

Diese Werte in die Gleichungen (6) und (7) eingesetzt ergeben schließlich für den Winkel der Hauptspannungsrichtungen den Wert

$$(19)\quad \operatorname{tng} 2p_m = \frac{2\varrho\sin\varphi\cos\varepsilon+2\varrho^2\sin 2\varphi+2\varrho^3\sin 3\varphi\cos\varepsilon+\varrho^4\sin 4\varphi}{1+2\varrho\cos\varphi\cos\varepsilon+2\varrho^2\cos 2\varphi+2\varrho^3\cos 3\varphi\cos\varepsilon+\varrho^4\cos 4\varphi}$$

und für die Differenz der Hauptspannungen, da die Summe der Zählerquadrate der beiden Brüche in (18) gleich dem Nenner ist, den Wert:

$$(20)\quad \begin{cases} T_1 - T_2 = \dfrac{4h\cdot\cos\varepsilon}{\pi} \\ \quad\cdot\dfrac{1-\varrho^2}{\sqrt{\left(1+2\varrho\cos(\varphi+\varepsilon)+\varrho^2\right)\left(1+2\varrho\cos(\varphi-\varepsilon)+\varrho^2\right)(1+2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4)}}. \end{cases}$$

Dieser Differenz $T_1 - T_2$ ist die in der Platte durch die Spannungen hervorgerufene Doppelbrechung proportional. Da es bei den Messungen zur Beurteilung der Spannungsverteilung nur auf die relativen Werte der Doppelbrechung ankommt, ist es zweckmäßig, die Doppelbrechung in einem Vergleichspunkt als Einheit zu nehmen; hier ist der Punkt $\varrho = 0$ als Vergleichspunkt am bequemsten. Bezeichnet man die durch die Doppelbrechung entstehende Phasendifferenz des durch die

Platte senkrecht hindurchgehenden Lichtes im Punkte $\varrho = 0$ mit Δ_0, in einem beliebigen anderen Punkte mit Δ, so ist

$$(21)\quad \left\{ \begin{array}{l} \dfrac{\Delta}{\Delta_0} \\ = \dfrac{1-\varrho^2}{\sqrt{(1+2\varrho\cos(\varphi+\varepsilon)+\varrho^2)\,(1+2\varrho\cos(\varphi-\varepsilon)+\varrho^2)\,(1+2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4)}}. \end{array} \right.$$

Die Gleichungen (19) und (21) gehen für die Streckenbelastung 0, d. h. für $\varepsilon = 0$, in die einfacheren Gleichungen über

$$(22)\quad \left\{ \begin{array}{l} \operatorname{tng} 2p_m = \dfrac{2\varrho\sin\varphi + 2\varrho^2\sin 2\varphi + 2\varrho^3\sin 3\varphi + \varrho^4\sin 4\varphi}{1+2\varrho\cos\varphi+2\varrho^2\cos 2\varphi+2\varrho^3\cos 3\varphi+\varrho^4\cos 4\varphi}. \\ \dfrac{\Delta}{\Delta_0} = \dfrac{1-\varrho^2}{(1+2\varrho\cos\varphi+\varrho^2)\sqrt{1+2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4}}. \end{array} \right.$$

Für besondere Werte von φ vereinfachen sich die Formeln bedeutend. So ist für $\varphi = 0$, d. h. auf dem Radius, der von der Mitte der Platte nach der Mitte des gedrückten Halbkreisrandes geht:

$$(23)\qquad p_m = 0 \qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1-\varrho}{(1+\varrho)(1+\varrho^2)}$$

für $\varphi = \pi$, d. h. auf dem Radius, der von der Mitte nach dem gegenüberliegenden Druckpunkt geht:

$$(24)\qquad p_m = 0 \qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1+\varrho}{(1-\varrho)(1+\varrho^2)}$$

für $\varphi = \pm\frac{\pi}{2}$, d. h. in dem die Endpunkte des gedrückten Halbkreises verbindenden Durchmesser:

$$(25)\qquad \operatorname{tng} 2p_m = \pm\frac{2\varrho}{1-\varrho^2} \qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1}{1+\varrho^2}.$$

In derselben Weise, wie in diesem Falle lassen sich auch die unendlichen Reihen, mit denen Frl. Steinheil die von ihr untersuchten Fälle berechnet hat, summieren und auf endliche Werte umrechnen. Ich gebe auch für diese beiden Fälle noch ganz kurz die Bedingungen, den Gang der Rechnung und die Ergebnisse an.

Fall II. Der Druck wirkt senkrecht zum Rande an den beiden Endpunkten eines Plattendurchmessers, bzw. an jeder dieser Stellen konstant innerhalb eines kleinen Winkelbereichs, den wir zur Vereinfachung der Rechnung an den beiden Stellen als gleich annehmen wollen. Dann ist die Druckfunktion $R(\varphi) = k$ zu setzen von $-\varepsilon$ bis $+\varepsilon$ und von $\pi-\varepsilon$ bis $\pi+\varepsilon$,

im übrigen $= 0$. Die Sinusglieder der Fourierreihe sind wieder 0, ebenso alle ungeraden Cosinusglieder, während für die geraden die Koeffizienten lauten:

$$(26) \qquad b_{2\nu} = \frac{4k \sin 2\nu\varepsilon}{\pi \cdot 2\nu}, \qquad b_0 = \frac{4k\varepsilon}{\pi}.$$

Das ergibt für die Koeffizienten der Reihe (8) die Ausdrücke

$$(27) \qquad B_{2\nu} = -\frac{2k \sin 2\nu\varepsilon}{\pi\, 2\nu(2\nu+1) r_0^{2\nu}}, \qquad B_0 = -\frac{2k\varepsilon}{\pi}$$

und diese in (7) eingesetzt ergeben bei der Summierung nach dem angegebenen Verfahren:

$$(28) \begin{cases} t_{11} - t_{22} = +\dfrac{4k}{\pi}(1-\varrho^2)\sin 2\varepsilon \\ \qquad \cdot \dfrac{1 - 2\varrho^2\cos 2\varphi\cos 2\varepsilon + \varrho^4\cos 4\varphi}{\left(1-2\varrho^2\cos(2\varphi+2\varepsilon)+\varrho^4\right)\left(1-2\varrho^2\cos(2\varphi-2\varepsilon)+\varrho^4\right)}, \\ 2t_{12} = -\dfrac{4k}{\pi}(1-\varrho^2)\sin 2\varepsilon \\ \qquad \cdot \dfrac{2\varrho^2\sin 2\varphi(\cos 2\varepsilon - \varrho^2\cos 2\varphi)}{\left(1-2\varrho^2\cos(2\varphi+2\varepsilon)+\varrho^4\right)\left(1-2\varrho^2\cos(2\varphi-2\varepsilon)+\varrho^4\right)}. \end{cases}$$

Daraus folgt entsprechend (6)

$$29) \qquad \operatorname{tng} 2_{pm} = -\frac{2\varrho^2\sin 2\varphi(\cos 2\varepsilon - \varrho^2\cos 2\varphi)}{1 - 2\varrho^2\cos 2\varphi\cos 2\varepsilon + \varrho^4\cos 4\varphi}.$$

und für die Phasendifferenzen

$$(30) \qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1-\varrho^2}{\sqrt{\left(1-2\varrho^2\cos(2\varphi+2\varepsilon)+\varrho^4\right)\left(1-2\varrho^2\cos(2\varphi-2\varepsilon)+\varrho^4\right)}},$$

wenn wieder Δ_0 die Phasendifferenz im Mittelpunkt der Platte bedeutet. Bei Vernachlässigung der Streckenbelastung, ($\varepsilon = 0$) gehen die Formeln in die einfacheren über:

$$(31) \quad \operatorname{tng} 2p_m = -\frac{2\varrho^2\sin 2\varphi - \varrho^4\sin 4\varphi}{1 - 2\varrho^2\cos 2\varphi + \varrho^4\cos 4\varphi} \qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1-\varrho^2}{1-2\varrho^2\cos 2\varphi+\varrho^4}.$$

Besonders einfach sind die Ausdrücke für die Punkte der Druckachse selbst:

$$(32) \quad \text{für } \varphi = 0 \text{ oder } \pi: \qquad p_m = 0 \qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1}{1-\varrho^2}$$

und für die Punkte des dazu senkrechten Durchmessers:

$$(33) \quad \text{für } \varphi = \pm\frac{\pi}{2}: \qquad p_m = 0 \qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{1-\varrho^2}{(1+\varrho^2)^2}.$$

Diese Formeln stimmen mit denjenigen überein, die H. Hertz auf einem anderen Wege abgeleitet hat.[1])

Fall III. Der Druck wirkt in drei Randpunkten, die um 120^0 voneinander stehen. Die drei kleinen Druckbereiche werden wieder gleich 2ε angenommen. Die Druckfunktion $R(\varphi)$ ist $= k$ von $(\pi/3 - \varepsilon)$ bis $(\pi/3 + \varepsilon)$ von $(\pi - \varepsilon)$ bis $(\pi + \varepsilon)$ und von $(-\pi/3 + \varepsilon)$ bis $(-\pi/3 - \varepsilon)$, im übrigen $= 0$. Wiederum sind in der Fourierschen Reihe alle Sinusglieder $= 0$. Die Koeffizienten der Cosinusglieder haben die Form

$$b_m = \frac{2k\varepsilon \sin m\varepsilon}{\pi \cdot m \cdot \varepsilon}\left\{\cos m\pi + 2\cos\frac{m\pi}{3}\right\}.$$

Daraus folgt

$$b_0 = \frac{6k\varepsilon}{\pi} \qquad b_3 = -\frac{6k\varepsilon}{\pi}\,\frac{\sin 3\varepsilon}{3\varepsilon} \qquad b_6 = +\frac{6k\varepsilon}{\pi}\,\frac{\sin 6\varepsilon}{6\varepsilon}\ldots$$

allgemein

$$b_{3\nu} = (-1)^\nu \frac{6k\varepsilon}{\pi}\,\frac{\sin 3\nu\varepsilon}{3\nu\varepsilon},$$

während alle Koeffizienten der nicht-dreizähligen Glieder $= 0$ sind. Der Vergleich mit der Reihe (8) ergibt für die Werte der Koeffizienten B_n

$$(34) \qquad B_{3\nu} = (-1)^{\nu+1}\frac{3k}{\pi}\,\frac{\sin 3\nu\varepsilon}{3\nu(3\nu+1)r_0^{3\nu}}, \qquad B_0 = -\frac{3k\varepsilon}{2\pi}.$$

Mit diesen Werten führt die Summation der Reihen (7) zu den Ausdrücken

$$(35)\quad \begin{cases} t_{11} - t_{22} = -\dfrac{6k}{\pi}\sin 3\varepsilon(1-\varrho^2)\varrho \\ \qquad \cdot \dfrac{\cos\varphi + 2\varrho^3\cos 2\varphi\cos 3\varepsilon + \varrho^6\cos 5\varphi}{(1+2\varrho^3\cos(3\varphi+3\varepsilon)+\varrho^6)(1+2\varrho^3\cos(3\varphi-3\varepsilon)+\varrho^6)}, \\ 2t_{12} = +\dfrac{6k}{\pi}\sin 3\varepsilon(1-\varrho^2)\varrho \\ \qquad \cdot \dfrac{\sin\varphi - 2\varrho^3\sin 2\varphi\cos 3\varepsilon - \varrho^6\sin 5\varphi}{(1+2\varrho^3\cos(3\varphi+3\varepsilon)+\varrho^6)(1+2\varrho^3\cos(3\varphi-3\varepsilon)+\varrho^6)} \end{cases}$$

Daraus folgen die Endformeln:

$$(36)\quad \begin{cases} \operatorname{tng} 2p_m = -\dfrac{\sin\varphi - 2\varrho^3\sin 2\varphi\cos 3\varepsilon - \varrho^6\sin 5\varphi}{\cos\varphi + 2\varrho^3\cos 2\varphi\cos 3\varepsilon + \varrho^6\cos 5\varphi}, \\ T_1 - T_2 = \dfrac{6k\sin 3\varepsilon}{\pi} \\ \qquad \cdot \dfrac{(1-\varrho^2)\varrho}{\sqrt{(1+2\varrho^3\cos(3\varphi+3\varepsilon)+\varrho^6)(1+2\varrho^3\cos(3\varphi-3\varepsilon)+\varrho^6)}}. \end{cases}$$

1) H. Hertz, Schlömilch Z. S. f. Math. u. Phys. 28. S. 125. 1883; Ges. Werke, Bd. I. S. 287.

Setzt man auch hier, entsprechend den früheren Fällen die Phasendifferenz in der Form an

$$(37)\qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{(1-\varrho^3)\,\varrho}{\sqrt{(1+2\varrho^3\cos(3\varphi+3\varepsilon)+\varrho^6)\,(1+2\varrho^3\cos(3\varphi-3\varepsilon)+\varrho^6)}},$$

so bedeutet allerdings in diesem Falle Δ_0 nicht die Phasendifferenz im Mittelpunkt der Platte; denn für $\varrho = 0$ ist die Phasendifferenz $= 0$. Sondern der Bezugspunkt, für den $\frac{\Delta}{\Delta_0} = 1$ ist, liegt auf einem Durchmesser, der durch einen der drei Druckpunkte hindurchgeht, etwa ein Viertel des Radius vom Druckpunkte entfernt. Bei Vernachlässigung der Streckenbelastung ($\varepsilon = 0$) lauten die Formeln

$$(38)\qquad \begin{cases} \operatorname{tng} 2p_m = -\dfrac{\sin\varphi - 2\varrho^3\sin 2\varphi - \varrho^6\sin 5\varphi}{\cos\varphi + 2\varrho^3\cos 2\varphi + \varrho^6\cos 5\varphi} \\ \qquad\qquad \text{und} \quad \dfrac{\Delta}{\Delta_0} = \dfrac{(1-\varrho^3)\,\varrho}{1+2\varrho^3\cos 3\varphi+\varrho^6}. \end{cases}$$

Für diejenigen Durchmesser, die durch die Druckpunkte hindurchgehen, d. h. für $\varphi = \pi/3$ oder π oder $-\pi/3$, fallen die Hauptspannungen mit den Richtungen dieser Durchmesser zusammen; d. h. p_m ist $\pi/3$, bzw. π oder $-\pi/3$ und die Doppelbrechung verläuft zwischen den Druckpunkten und dem Mittelpunkt nach der Formel

$$(39)\qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{(1-\varrho^3)\,\varrho}{(1-\varrho^3)^2}.$$

Auf der anderen Hälfte dieser Durchmesser, d. h. zwischen dem Mittelpunkt und dem dem Druckpunkte gegenüberliegenden Randpunkte verläuft sie nach der Formel

$$(40)\qquad \frac{\Delta}{\Delta_0} = -\frac{(1-\varrho^3)\,\varrho}{(1+\varrho^3)^2}.$$

Auf dem Durchmesser, der zur Druckachse $\varphi = 0 - \pi$ senkrecht steht, d. h. für $\varphi = \pm\pi/2$ ist

$$(41)\qquad \operatorname{tng} 2p_m = \pm\frac{1-\varrho^6}{2\varrho^3} \quad \text{und} \quad \frac{\Delta}{\Delta_0} = \frac{(1-\varrho^3)\,\varrho}{1+\varrho^6}.$$

In allen drei Fällen gehen die Gleichungen für p_m — (19), (22), (29), (31), (36), (38) — für $\varrho = 1$ in die Gleichung

$$(42)\qquad \operatorname{tg} 2p_m = \operatorname{tng} 2\varphi$$

über, wie es den Randbedingungen entsprechend sein muß.

Versuchsanordnung und Ausführung der Versuche.

Die Versuche sollen auf rein optischem Wege die Spannungsverhältnisse in gepreßten Körpern ermitteln mit Hilfe der künstlichen Doppelbrechung. Die Doppelbrechungsverhältnisse werden im polarisierten Lichte festgestellt durch die Bestimmung der Hauptspannungsrichtungen und der Phasendifferenzen der beiden senkrecht zueinander polarisierten Schwingungskomponenten in den einzelnen Punkten der Platte. Die Versuchsanordnung entsprach im wesentlichen der von Frl. Dr. Steinheil benutzten. Da diese in einer Zeitschrift noch nicht beschrieben worden ist, möge sie hier in Kürze beschrieben werden. Die Apparatur (Fig. 2) bestand aus der Lichtquelle (Quecksilberlampe L und Monochromator M), dem

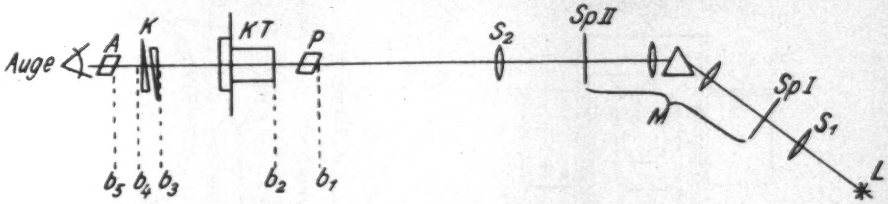


Fig. 2.

Polarisator P, dem Kreuztisch KT, der die Druckvorrichtung für die Glasscheibe trägt, dem Kompensator K und dem Analysator A. Das aus dem Monochromator austretende Licht der grünen Quecksilberlinie wurde durch die Linse S_2 parallel gemacht und durch Blenden b_1 bis b_5 von 0,5 mm Durchmesser auf ein feines Strahlenbündel beschränkt, das genau horizontal in der Richtung der die Apparatur tragenden optischen Bank verlief. Genau senkrecht zu diesem Lichtstrahl wurde die zu untersuchende, gedrückte Glasplatte justiert. Um beliebige, in ihrer Lage genau bestimmbare Punkte der Platte in den Lichtstrahl bringen zu können, befand sich die Platte nebst der Druckvorrichtung auf einem großen eisernen Kreuztisch (Fig. 3 und 4) von 20 cm Länge der beiden Schlittenführungen, der genaue Einstell- und Meßvorrichtungen trug und die Koordinaten eines Punktes der untersuchten Platte auf 0,1 mm genau zu messen gestattete. Für die Anfertigung dieses Teiles der Apparatur ist das Institut der Firma Seibert in Wetzlar zu besonderem Danke verpflichtet. Die Grundplatte dieses

Kreuztisches wurde von einem Rohr getragen, das seinerseits in einem horizontalen Lager drehbar gelagert war und einen in halbe Grade geteilten und mit Nonien auf Minuten ablesbaren Teilkreis trug. Die ganze Vorrichtung ruhte auf einem starken eisernen Dreifuß und wurde so aufgestellt, daß der aus dem Polarisator tretende Lichtstrahl genau in der Drehachse dieser Vorrichtung verlief. Dann konnte für jeden beliebigen Punkt der gedrückten Platte zunächst die Richtung der Hauptspannungen festgestellt werden, indem durch Drehen des Kreuztisches die vier Lagen aufgesucht wurden, in denen zwischen gekreuzten Nikols der durch die Platte hindurchgegangene Lichtstrahl verschwand. Wurden diese Lagen einer-

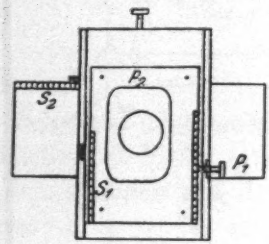


Fig. 3.

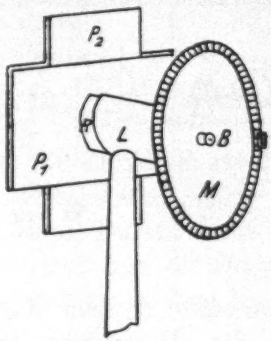


Fig. 4.

seits für Punkte der Druckachse, für die $p_m = 0$ ist, andererseits für einen beliebigen anderen Punkt der Platte ermittelt, so ergab die Differenz dieser Lagen den Wert von p_m für den letzteren Punkt. Um ferner die Größe der Doppelbrechung zu bestimmen, wurde der Babinetsche Kompensator in den Strahlengang eingefügt; die Spannungsrichtungen des untersuchten Plattenpunktes wurden den Achsenrichtungen des Kompensators parallel, d. h. horizontal und vertikal eingestellt und Polarisator und Analysator auf das Azimut 45° gebracht. Dann konnte die Doppelbrechung durch Kompensation gemessen werden. Diese beiden Messungen wurden für eine große Anzahl von Punkten der Platte durchgeführt, indem von dem durch genaue Anvisierung der Plattenränder festgelegten Mittelpunkt der Platte aus die Schlitten des Kreuztisches um je 2 mm verschoben wurden. Die genaue Justierung sämtlicher

Teile der Apparatur geschah mit Hilfe von Spiegelung. Von den bei der Justierung benutzten Blenden wurden die am Kompensator befindlichen b_3 und b_4 nach der Justierung entfernt. Sämtliche Glieder der Apparatur wurden, um Verschiebungen zu verhindern, auf dem Experimentiertisch, der durch seine Schwere fest auf dem Boden stand, angekittet. Die Eichung des Babinetschen Kompensators ergab für die grüne Hg-Linie von der Wellenlänge 5460,8 A. E. als Keilverschiebung für eine Gangdifferenz von einer Wellenlänge 12,83 Skalenteile.

Die Platte, an der die Untersuchungen ausgeführt wurden, war ein planparalleler Kreiszylinder aus vorsichtig gekühltem,

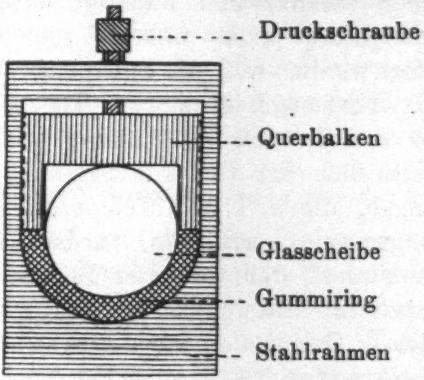


Fig. 5.

schlierenfreiem Spiegelglas, den die Firma Dr. Steeg & Reuter in Homburg v. d. H. hergestellt hatte. Der Durchmesser betrug 50 mm, die Dicke 7,7 mm. Die für den Fall I in Fig. 1 dargestellte Druckverteilung konnte in der Weise verwirklicht werden, daß die Platte durch eine einseitig angreifende Druckschraube gegen einen fest gelagerten Gummihalbring gepreßt wurde. Fig. 5 stellt die Ausführung dar. Der Rahmen der Druckvorrichtung war aus einem Stücke Stahl hergestellt. Der ziemlich harte Gummihalbring paßte genau in eine entsprechend ausgearbeitete Rinne des Druckrahmens und der Glaszylinder paßte wiederum genau in den Gummihalbring. Der letztere war etwas größer als ein Halbring, weil er sich beim Eindrücken der Glasplatte in seiner Länge etwas verkürzte und dann gerade um die untere Scheibenhälfte paßte.

Um ein Ausweichen des Gummis nach oben zu verhindern, mußte der Querbalken, auf den die Druckschraube wirkte, mit zwei abwärts gerichteten Teilen versehen sein, die dem Ausweichen nach oben ein Hindernis entgegensetzten. Ein seitliches Ausweichen des Gummis wurde durch Panzerung des Rahmens auf beiden Seiten mit starkem Stahlblech verhindert. Als Zwischenlage zwischen Querbalken und Glasplatte diente ein weiches Lederstückchen. Die Art der Spannung in der Platte bei gepreßtem Zustande, besonders die pfauenaugenartigen Figuren um den Druckpunkt ließen sich im Nörrembergschen Polarisationsapparat deutlich erkennen. Daher konnten etwaige Unregelmäßigkeiten der Druckvorrichtung schon hier erkannt und beseitigt werden. Doch mußte die Druckvorrichtung auch während der Beobachtungen öfters kontrolliert werden, weil die Spannung in der Platte allmählich nachließ. Erst nach etwa zwei Tagen, nachdem die Druckschraube von Zeit zu Zeit immer wieder angezogen worden war, zeigte sich der Druck konstant. Die noch bestehenden Änderungen, die z. T. von Temperaturschwankungen im Beobachtungsraume herrührten, wurden für die Messungen dadurch eliminiert, daß vor jeder Beobachtungsreihe die Druckverhältnisse im Mittelpunkt der Platte bestimmt wurden. Die Lage dieses Scheibenmittelpunktes wurde dadurch ermittelt, daß bei gekreuzten Nikols (ohne Kompensator) auf Verschwinden des Lichtpunktes an beiden Seiten sowie am oberen und unteren Rande der Platte eingestellt und aus den am Kreuztisch abgelesenen Koordinaten dieser beiden Durchmesserenden das Mittel genommen wurde. Die Druckachse wurde als Verbindungslinie aller der Punkte, für die der Kompensator das Maximum der Doppelbrechung auf jeder zur Druckachse senkrechten Sehne zeigte, gefunden. Um möglichst große Genauigkeit der Messungen zu erzielen, wurden für jeden Punkt nicht nur die vier Lagen der Auslöschung bestimmt, sondern auch für jede dieser möglichen Lagen der Platte zu den Kompensatorachsen die Verschiebung des Nullstreifens des Kompensators gemessen, wobei natürlich die Ausweichung des Streifens für den 1. und 3. Quadranten des Teilkreises nach der einen, für den 2. und 4. Quadranten nach der entgegengesetzten Seite gerichtet war. Die Δ-Werte stimmten aber in den vier

Quadranten so gut überein, daß für die Mehrzahl der Punkte die Messungen nur in zwei Quadranten ausgeführt zu werden brauchten.

Die Messungen an der Platte mit dem halbkreisförmigen Widerlager wurden später noch einmal durchgeführt von Hrn. Dr. Georg Bell unter Benutzung eines anderen Widerlagers. Dieses bestand aus einer halbkreisförmigen Form, die mit Knetgummi ausgelegt wurde, dessen innerer Rand alsdann genau dem Rand der Glasplatte entsprach; außerdem sorgten natürlich Scheiben, die von außen aufgedrückt wurden, und Umbiegungen des Metallrandes an den Enden des Halbkreises dafür, ein Ausweichen der Widerstandsmasse senkrecht zur Glasscheibe zu verhindern. Hr. Bell, dessen weitere Untersuchungen über Spannungen in durchlochten Kreisscheiben an anderer Stelle erscheinen werden, hat freundlichst gestattet, daß die von ihm in dem vorliegenden Falle gemessenen Werte zusammen mit den meinigen hier mitgeteilt werden.

Messungsergebnisse und ihre Übereinstimmung mit der Theorie.

In den Tabellen 1 und 2 gibt von den drei untereinander stehenden Zahlen die obere den berechneten, die mittlere den von mir, die untere den von Hrn. Bell beobachteten Wert, und zwar Tab. 1 die Hauptspannungsrichtungen, Tab. 2 die Doppelbrechungsverhältnisse für eine Plattenhälfte; die andere erwies sich als spiegelbildlich gleich. Tab. 1 gibt nur die eine Schar der Trajektorien an; die entsprechende zweite Schar weicht um 90° von der vorliegenden ab. Den Wert Null zeigen die Hauptspannungsrichtungen nur in der Druckachse. Die beobachteten und berechneten Werte stimmen in der Mitte gut überein, während nach dem Rande zu, besonders in der unteren Hälfte die Abweichungen bei meinen Messungen ziemlich groß werden. Die Messungen des Hrn. Bell schließen sich auch hier der Theorie entschieden besser an, offenbar weil das von ihm benutzte Widerlager den theoretischen Bedingungen besser entsprach als das meinige. Bei mir sind die Abweichungen am größten in der horizontalen Achse in der Nähe der Enden des Gummiringes. Dies erklärt sich einerseits aus der Hemmung, die der Querbalken der Ausdehnung des Gummiringes entgegensetzte, und die an dieser Stelle zu

Tabelle 1.

I. Fall. Hauptspannungsrichtungen.

x ↓ / y →	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
	0	45° 12′	71° 35′										
− 24	0	55°	63°										
	0	29°	49° 45′	56° 23′	54° 8′								
	0	29°	46°	50°	57°								
− 22	0	31°	46°	55°	62°								
	0	16° 15′	31° 30′	43° 35′	48° 35′	51° 50′	53° 5′						
	0	18°	32°	40°	47°	56°	56°						
− 20	0	15°	30°	43°	49°	53°	55°						
	0	14° 10′	25° 13′	33° 45′	38° 54′	43° 10′	45° 30′	46° 30′	46° 20′				
	0	14°	25°	33°	37°	43°	46°	43°	46°				
− 18	0	14°	23°	34°	41°	45°	49°	49°	48°				
	0	10° 36′	20° 8′	27° 45′	32° 45′	37° 40′	42° 8′	40° 45′	41° 13′	50° 33′			
	0	11°	21°	24°	30°	37°	41°	39°	41°	41°			
− 16	0	9°	20°	27°	34°	40°	41°	43°	43°				
	0	7° 20′	16° 8′	21° 33′	27° 40′	31° 50′	34°	35° 40′	38° 30′	36° 30′	34° 45′		
	0	7°	16°	20°	26°	31°	37°	36°	36°	35°	33°		
− 14	0	7°	16°	23°	28°	32°	36°	38°	39°				
	0	6° 53′	13° 20′	18° 55′	27° 8′	27° 50′	30° 20′	31° 15′	32° 35′	31° 45′	33° 18′		
	0	6°	14°	18°	24°	28°	29°	30°	31°	30°	29°		
− 12	0	7°	13°	19°	25°	29°	32°	34°	34°	33°	34°		
	0	6° 31′	11° 36′	17° 55′	21° 20′	24° 55′	27° 20′	28° 53′	29° 55′	29° 30′	27° 30′	24° 55′	
	0	4° 30′	12°	16°	20°	24°	26°	28°	28°	28°	25°	24°	
− 10	0	6°	12°	18°	23°	25°	28°	30°	32°	30°	26°		
	0	4° 48	10° 18	15° 20	19° 18	22° 55	25° 40	27° 22	28° 25	27° 30	25° 35	22° 30	
	0	4°	11°	15°	19°	22°	25°	26°	27°	27°	25°	23°	

	0	4°	11°	15°	19°	22°	25°	26°	27°	27°	25°	23°	
− 8	0	5°	11°	15°	19°	23°	25°	28°	30°	30°	28°		
	0	4° 34′	9° 48′	14° 13′	17° 38′	21° 53′	24° 27′	26° 5′	27° 30′	27° 10′	25° 18′	21° 5′	14°
	0	4°	8°	10°	17°	20°	22°	25°	25°	27°	25°	22°	22°
− 6	0	4° 30′	9°	14°	18°	22°	24°	26°	30°	30°	27°		
	0	4° 38′	9° 20′	13° 43′	17° 38′	21° 20′	24° 15′	26° 30′	26° 45′	28° 8′	26° 5′	21° 25′	12° 58′
	0	4°	8°	10°	14°	19°	20°	22°	23°	25°	24°	21°	20°
− 4	0	4° 30′	9°	14°	17°	21°	23°	26°	27°	30°	28°		
	0	4° 34′	8° 25′	13° 30′	17° 30′	21° 50′	24° 45′	27° 30′	30°	31° 20′	31° 45′	21° 35′	10° 45′
	0	4°	6°	10°	12°	15°	19°	20°	21°	23°	20°	20°	20°
− 2	0	4° 30′	9°	13°	17°	21°	24°	27°	28°	29°	30°		
	0	4° 35′	9° 15′	13° 35′	17° 40′	21° 50′	25° 35′	29° 15′	32° 40′	35° 45′	38° 40′	41° 25′	43° 40′
	0	4°	6°	10°	12°	14°	17°	19°	20°	20°	20°	21°	19°
0	0	4° 30′	9°	13°	17°	21°	23°	26°	29°	32°	35°		
	0	4° 34′	9° 10′	13° 40′	18° 5′	22° 30′	26° 45′	31° 5′	35° 25′	40° 5′	45° 55′	61° 30′	76° 45′
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°	20°	22°	20°
+ 2	0	4° 30′	9°	11°	16°	19°	20°	24°	27°	31°	35°		
	0	4° 35′	9° 20′	14°	18° 40′	23° 15′	28°	32° 45′	37° 5′	44°	51° 40′	61° 25′	78°
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°	20°	22°	20°
+ 4	0	4°	9°	11°	15°	17°	20°	22°	25°	27°	29°		
	0	4° 40′	9° 25′	14° 18′	19° 22′	23° 55′	29°	34° 10′	39° 57′	46° 25′	54° 5′	64°	73° 45′
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°	20°	22°	20°
+ 6	0	4°	8°	11°	13°	15°	17°	20°	24°	23°	20°		
	0	4° 37′	9° 40′	14° 25′	19° 33′	24° 25′	29° 50′	35° 10′	41° 15′	47° 40′	55° 8′	63° 30′	
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°	20°	22°	
+ 8	0	4°	7°	10°	12°	13°	15°	16°	18°	22°	22°		
	0	4° 53′	9° 42′	14° 45′	19° 40′	24° 45′	30° 10′	35° 48′	41° 35′	48° 8′	55° 8′	62° 40′	
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°	20°	22°	
+ 10	0	4°	7°	10°	13°	16°	17°	16°	18°	22°	22°		

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

I. Fall. Hauptspannungsrichtungen.

$y \longrightarrow$

$x \downarrow$

	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24
	0	4° 50′	9° 48′	14° 43′	19° 30′	24° 45′	30° 25′	36° 25′	41° 45′	47° 58′	57° 30′		
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°	20°		
+ 12	0	4°	7°	10°	12°	15°	17°	16°	19°	22°	21°		
	0	4° 55′	9° 48′	14° 45′	19° 40′	25°	30° 25′	35° 50′	41° 15′	47° 56′	55° 10′		
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°	20°		
+ 14	0	4°	6°	10°	13°	15°	17°	18°	20°				
	0	4° 55′	9° 48′	14° 40′	19° 40′	24′ 55′	30° 5′	35° 25′	40° 57′	46° 35′			
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°	20°			
+ 16	0	4°	6°	10°	13°	15°	17°	18°	20°				
	0	4° 45′	9° 40′	14° 35′	19° 33′	25° 15′	29° 35′	35°	40° 10′				
	0	4°	6°	10°	12°	14°	15°	17°	19°				
+ 18	0	4°	6°	9°	12°	15°	17°	16°	20°				
	0	4° 43′	9° 40′	14° 23′	19° 20′	25°	29° 15′						
	0	4°	6°	10°	12°	14°	14°						
+ 20	0	4°	6°	9°	12°	15°	17°						
	0	4° 39′	9° 28′	14° 23′	18° 50′								
	0	4°	6°	10°	12°								
+ 22	0	4°	6°	9°	12°								
	0	4°	8° 40′										
+ 24	0		6°										

einem etwas verstärkten Drucke Anlaß geben kann. Andererseits aber ist diese Stelle überhaupt eine eigentümliche Übergangsstelle in bezug auf den Verlauf der Spannungsrichtungen, wie Fig. 6 erkennen läßt, die den theoretischen Verlauf der Trajektorien, längs denen keine scherenden Kräfte wirken, darstellt. Diese Linien geben in jedem Punkte die Richtung der Druckkräfte und der dazu senkrechten Zugkräfte an. Nach Gleichung (42) muß eine dieser Kurvenscharen auf dem

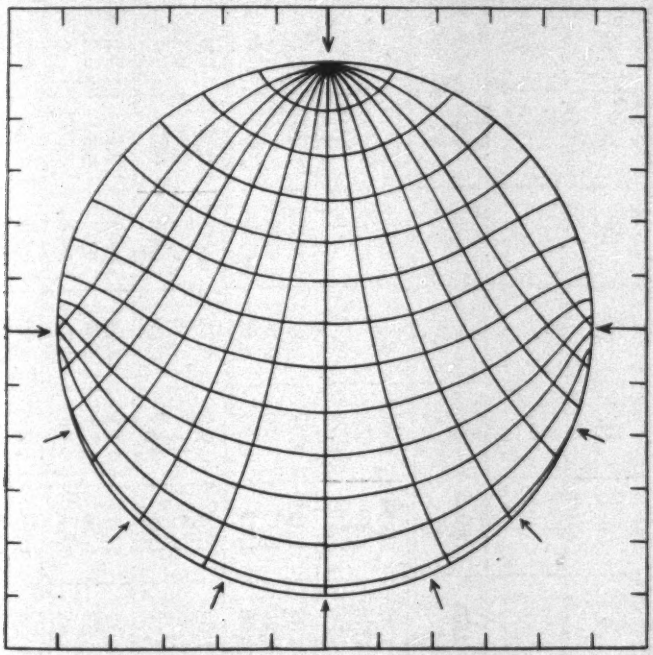


Fig. 6. Trajektorien.

Rand der Scheibe senkrecht stehen. Nun enden in der oberen Plattenhälfte, zu beiden Seiten des Druckpunktes, die Zugkraftlinien unter rechtem Winkel auf dem Scheibenrand, in der unteren Hälfte dagegen, die überall dem Gegendruck des Gummiringes ausgesetzt ist, stehen die Druckkraftlinien auf dem Scheibenrande senkrecht. An den Enden des horizontalen Durchmessers, also da, wo der Druck des Gummiringes aufhört, stoßen Druck- und Zuglinien unter 45° auf den Scheibenrand, wie es der Formel (25) entspricht, nach der $\operatorname{tng} 2p_{\text{m}}$ für $\varrho = 1$ unendlich groß wird. Im übrigen läßt Fig. 6 deut-

Tabelle 2.

I. Fall. Doppelbrechungsverhältnisse.

x ↓ / y →	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24°
−24	25,41	24,45	0,93										
− 22	8,83 8,60	5,96	2,92	1,76	0,56								
− 20	5,49 5,50 5,50	5,58 5,60 5,40	2,69 2,26 2,65	1,92 1,70 1,90	1,098 1,20 1,10	0,63 0,80 0,70	0,34						
− 18	4,05 4,05 4,05	3,77 3,79 3,80	2,93 2,45 2,43	2,05 1,90 2,00	1,35 1,33 1,36	0,91 1,10 1,00	0,56 0,60 0,62	0,296 0,29 0,30	0,108				
− 16	3,23 3,21 3,25	3,08 3,09 3,09	2,58 2,38 2,60	2,07 1,90 2,10	1,54 1,37 1,40	1,10 1,07 1,07	0,75 0,73 0,78	0,47 0,51 0,40	0,26 0,30 0,27	0,094 0,18			
− 14	2,69 2,65 2,66	2,58 2,62 2,63	2,32 2,38 2,31	1,87 1,88 1,87	1,57 1,70 1,48	1,21 1,20 1,20	0,92 0,90 0,93	0,62 0,62 0,60	0,39 0,36 0,39	0,208 0,23	0,048 0,10		
− 12	2,31 2,27 2,30	2,25 2,30 2,23	2,12 2,05 2,10	1,80 1,79 1,80	1,52 1,50 1,53	1,21 1,20 1,18	0,97 0,97 0,98	0,70 0,69 0,73	0,50 0,49 0,51	0,32 0,35 0,30	0,15 0,19 0,15		
− 10	2,01 2,13 2,14	1,97 1,97 1,96	1,84 1,85 1,85	1,66 1,60 1,66	1,47 1,40 1,45	1,25 1,23 1,26	1,09 0,91 1,01	0,82 0,79 0,88	0,61 0,59 0,61	0,125 0,43 0,43	0,25 0,26 0,25	0,07	
− 8	1,76	1,72	1,63	1,53	1,38	1,22	1,04	0,87	0,7	0,52	0,34	0,15	

	1,76	1,72	1,63	1.53	1,38	1,22	1,04	0,87	0,7	0,52	0,34	0,15	
	1,69	1,72	1,70	1,50	1,29	1,20	0,90	0,80	0,68	0,51	0,32	0,10	
− 8	1,75	1,70	1,65	1,50	1,33	1,19	1,03	0,85	0,71	0,51	0,35		
	1,54	1,53	1,50	1,39	1,28	1,15	1,025	0,885	0,76	0,60	0,43	0,25	0,028
	1,50	1,46	1,54	1,40	1,21	1,13	0,90	0,80	0,64	0,58	0.42	0,28	
− 6	1,54	1,50	1,52	1,40	1,27	1,15	1,04	0,90	0,73	0,62	0,46		
	1,35	1,33	1,29	1,24	1,16	1,08	0,98	0,88	0,77	0,67	0,53	0,36	0,095
	1,34	1,30	1,27	1,24	1,14	1,04	0,80	0,80	0,64	0,60	0,49	0,30	
− 4	1,35	1,32	1,30	1,24	1,16	1,09	0,95	0,86	0,77	0,70	0,52		
	1,17	1,16	1,11	1,09	1,04	0,99	0,91	0,84	0,76	0,69	0,50	0,44	0,19
	1,15	1,14	1,10	1,09	1,07	1,00	0,86	0,79	0,58	0,61	0,60	0,28	
− 2	1,17	1,17	1,11	1,08	1,04	0,98	0,91	0,82	0,70	0,65	0,54		
	1,00	0,996	0,98	0,94	0,91	0,86	0,81	0,76	0,71	0,66	0,62	0,56	0,52
	1,00	0,99	0,98	0,93	0,92	0,87	0,82	0,76	0,68	0,61	0,60	0,28	
0	1,00	0,99	0,98	0,94	0,93	0,85	0,81	0,75	0,70	0,64	0,62		
	0,85	0,85	0,83	0,82	0,87	0,74	0,70	0,66	0,61	0,56	0,5	0,435	0,19
	0,88	0,86	0,81	0,80	0,76	0,74	0,69	0,63	0,61	0,53	0,45	0,20	
+ 2	0,84	0,85	0,82	0,82	0,80	0,75	0,70	0,65	0,60	0,55	0,47		
	0,71	0,70	0,69	0,67	0,65	0,62	0,58	0,54	0,495	0,435	0,36	0,25	0,07
	0,71	0,70	0,68	0,66	0,65	0,63	0,58	0,50	0,45	0,43	0,39	0,18	
+ 4	0,71	0,69	0,69	0,68	0,65	0,63	0,59	0,52	0,48	0,44	0,40		
	0,58	0,58	0,57	0,55	0,53	0,50	0,47	0,43	0,39	0,32	0,24	0,144	0,017
	0,58	0,57	0,57	0,55	0,54	0,53	0,48	0,40	0,37	0,29	0,17	0,150	
+ 6	0,59	0,58	0,58	0,55	0,53	0,51	0,49	0,41	0,39	0,33	0,19		
	0,47	0,46	0,457	0,44	0,43	0,42	0,36	0,33	0,285	0,23	0,16	0,076	
	0,47	0,46	0,46	0,45	0,44	0,43	0,37	0,30	0,30	0,24	0,13	0,118	
+ 8	0,47	0,47	0,46	0,46	0,45	0,41	0,36	0,31	0,30	0,22	0,14		
	0,39	0,37	0,36	0,35	0,33	0,306	0,276	0,24	0,19	0,15	0,09	0,03	
	0,37	0,36	0,36	0,35	0,34	0,30	0,28	0,24	0,22	0,16	0,11		
+ 10	0,39	0,37	0,35	0,35	0,34	0,32	0,29	0,25	0,20	0,14	0,10		

Tabelle 2. (Fortsetzung).

I. Fall. Doppelbrechungsverhältnisse.

x ↓ / y →	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24°
+ 12	0,28 0,27 0,30	0,28 0,28 0,25	0,28 0,29 0,30	0,26 0,27 0,28	0,25 0,25 0,26	0,23 0,20 0,22	0,20 0,19 0,20	0,17 0,18 0,18	0,16 0,17 0,16	0,09 0 09 0,08	0,05 0,02 0,04		
+ 14	0,21 0,21 0,22	0,21 0,20 0,21	0,20 0,20 0,19	0,197 0,20 0,19	0,18 0,19 0,18	0,165 0,16 0,16	0,12 0,10 0,11	0,115 0,09 0,10	0,08 0,02 0,05	0,05 0,01	0,01		
+ 16	0,16 0,18 0,17	0,15 0,15 0,14	0,15 0,13 0,15	0,14 0,11 0,13	0,11 0,10 0,12	0,11 0,09 0,10	0,09 0,05 0,07	0,07 0,04 0,05	0,045 0,01 0,03	0,019			
+ 18	0,11 0,10 0,13	0,103 0,10 0,10	0,10 0,09 0,09	0,099 0,09 0,09	0,08 0,07 0,09	0,069 0,06 0,08	0,05 0,04 0,05	0,035 0,02 0,04	0,016				
+ 20	0,07 0,08 0,08	0,066 0,04 0,05	0,06 0,03 0,04	0,058 0,03 0 05	0,076 0,02 0,03	0,037	0,02						
+ 22	0,036 0,03	0,034 0,03	0,03 0,03	0,027 0,02	0,019 0,01								
+ 24	0,016 0	0,007	0,0069										

lich erkennen, wie sich von dem Druckpunkt aus die Druckspannungen divergent nach der dem Gegendruck des Gummiringes unterliegenden unteren Hälfte des Scheibenrandes ausbreiten. Fig. 7 zeigt den Verlauf der Linien gleicher Hauptspannungsrichtungen. In der oberen Hälfte der Platte zeigen die Linien gleichmäßige Divergenz nach der Horizontalen zu. Schon etwas oberhalb derselben biegen sie von ihrer Richtung ab und verlaufen in schwach konvergenter Richtung

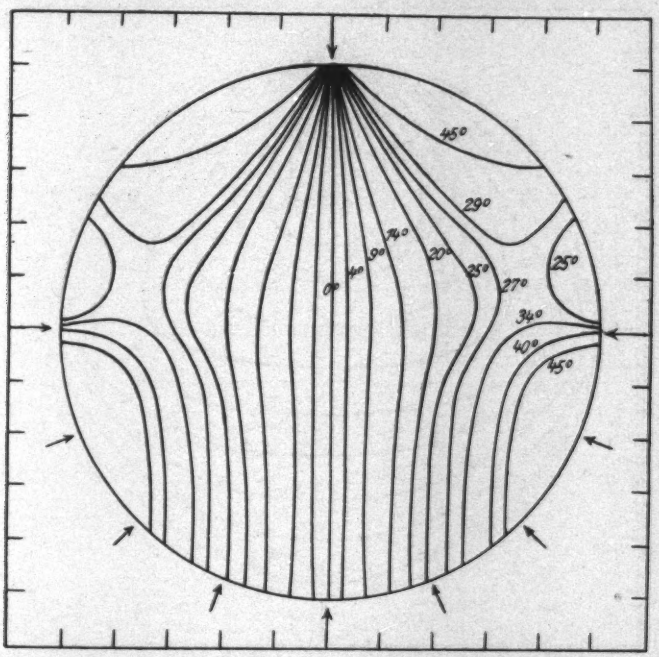


Fig. 7. Linien gleicher Hauptspannungsrichtungen.

nach der Druckachse zu. Die am rechten und linken Rand der Platte in der unteren Hälfte verlaufenden Linien erreichen die obere Plattenhälfte nicht, sondern biegen in der Horizontalebene scharf nach den Endpunkten des Gummihalbringes um. Auch die Randlinien der oberen Scheibenhälfte verbleiben oberhalb der Horizontalen.

Die Tabelle II gibt die beobachteten und berechneten Werte der Verhältnisse Δ/Δ_0. Hier stimmen beide Werte sehr gut überein. In der Druckachse verlaufen die Werte von unendlich im Druckpunkt bis zu Null im Gegenpunkt, in der

Horizontalen von 1 bis $^1/_9$. Fig. 8 zeigt den Verlauf der Linien gleicher Doppelbrechungsverhältnisse in dem Glaszylinder. Die Linien weichen schon in der Nähe des Druckpunktes sehr schnell von der Kreisform ab und nähern sich nach der Horizontalen zu immer mehr den Enden des Gummiringes, so daß die Linien an diesen beiden Stellen dicht gedrängt verlaufen. In der unteren Plattenhälfte nähern sie sich immer mehr einem Halbkreis, so daß die letzte Kurve dicht am

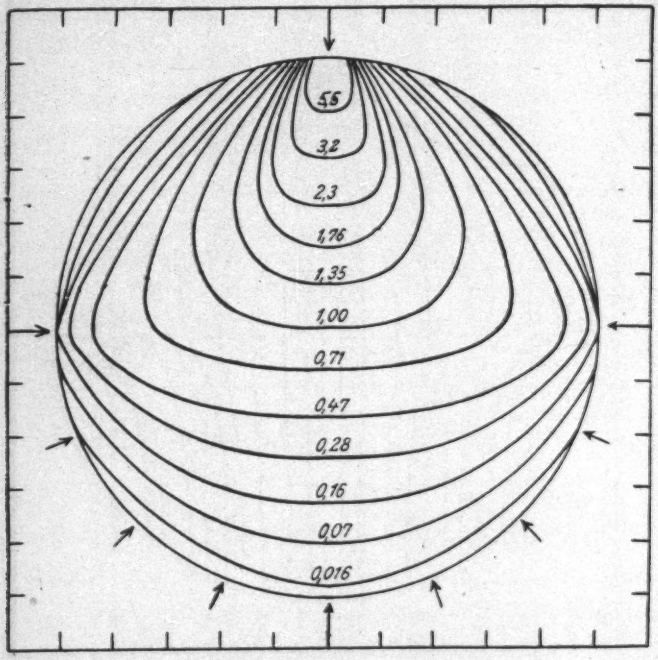


Fig. 8. Linien gleicher Spannung.

Rande der Platte verläuft. Diesen Linien gleicher Spannung entsprechen auch die Isochromaten, die man in dem Nörrembergschen Polarisationsapparat an der Platte beobachten kann. Allerdings werden hier die Kurven von einem dunklen Streifen in der Mitte des Gesichtsfeldes durchsetzt, der aber beseitigt werden kann, indem man die gepreßte Platte zwischen zirkularpolarisierende Platten bringt. Der an der Druckschraube wirkende Druck war so groß, daß die pfauenaugenartigen Figuren in der Umgebung des Druckpunktes bis zum Rot vierter Ordnung sichtbar waren.

Die für meine Versuche neugebaute Druckvorrichtung (vgl. Fig. 5) wurde außerdem für eine Druckverteilung, wie sie in den beiden von Frl. Steinheil behandelten Problemen vorliegt, eingerichtet. Zur Erreichung eines zwei- und dreipunktigen radialen Druckes wurde der Gummihalbring durch einen solchen aus Messing ersetzt, der jedoch an seiner Innenwand so weit ausgedreht war, daß er die Glasplatte nicht mehr berührte. Es blieb nur da ein Kamm stehen, wo eine

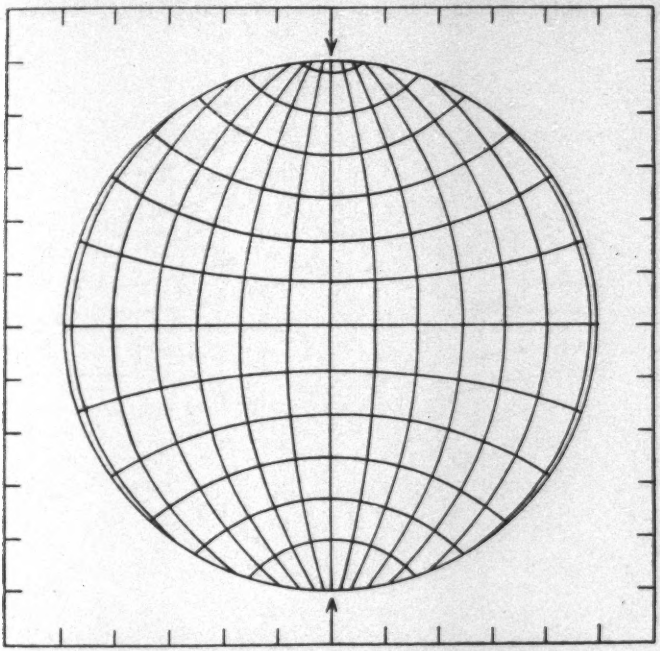


Fig. 9. Trajektorien (beobachtete Werte).

zweite und dritte Druckstelle erreicht werden sollte. Die Druckvorrichtung war sehr gut konstruiert, so daß bei diesen beiden Problemen die Druckschraube so stark angezogen werden konnte, daß die pfauenaugenartigen Figuren um den Druckpunkt bis zum Rot siebenter Ordnung zu erkennen waren, ohne daß die Glasplatte dabei Schaden erlitt. Um ein Abspringen der Glasränder zu vermeiden, wurde als elastische Zwischenlage zwischen Glasplatte und Metallring an den Druckstellen eine kleine Lederauflage verwandt.

Da die Untersuchung dieser beiden Fälle schon von

Frl. Steinheil durchgeführt ist, und ihre Messungen in ihrer Dissertation ausführlich mitgeteilt sind, begnüge ich mich hier damit, die Spannungsverteilung in den Fällen II und III durch die graphischen Darstellungen zu veranschaulichen, die Frl. Steinheil auf Grund ihrer Beobachtungen in ihrer Dissertation gegeben und deren Wiedergabe an dieser Stelle sie mir freundlichst gestattet hat. Hinsichtlich der vollständigen Übereinstimmung der Beobachtungen mit der Theorie muß auf

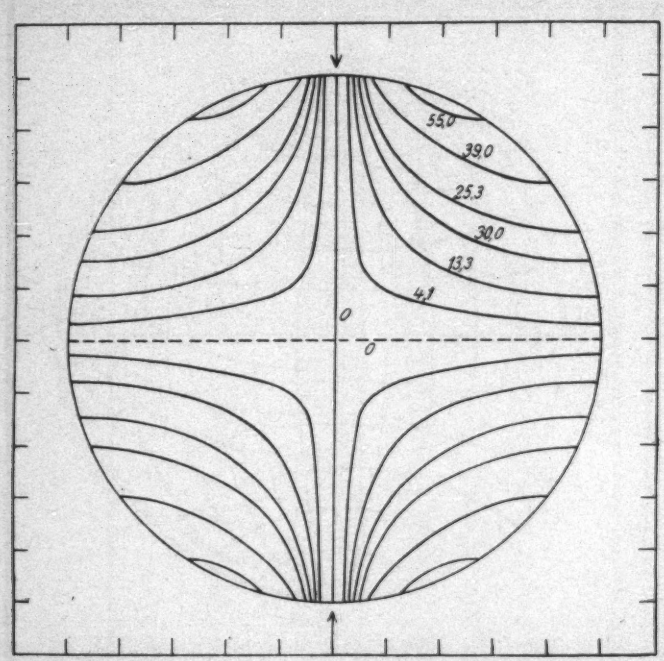


Fig. 10. Linien gleicher Hauptspannungsrichtungen (beobachtete Werte).

die Dissertation von Frl. St. verwiesen werden. Für das Problem des zweipunktigen Druckes zeigt Fig. 9 den Verlauf der Hauptspannungslinien in der Glasscheibe. Die eine Kurvenschar begleitet die X-Achse und nähert sich ihr asymptotisch beim Fortschreiten gegen die Druckpunkte. Die zweite Schar folgt der Y-Achse, entfernt sich aber mit wachsendem Y immer mehr von ihr. Im Druckpunkt scheinen sich die Kurven dieser Schar in einen Punkt zusammenzuziehen (bei Streckenbelastung in eine gerade Linie) während jene nach dem Druckpunkt konvergieren. Fig. 10 zeigt den

Verlauf der Linien gleicher Hauptspannungsrichtungen. Sie nähern sich asymptotisch den beiden Durchmessern, der Druckachse aber weit stärker als der Y-Achse. Von dieser bleiben die Linien mit zunehmendem x immer weiter entfernt, schließlich schneiden sie die Winkelhalbierende zwischen den beiden Achsen gar nicht mehr und ziehen sich endlich in einen Punkt zusammen. In der Nähe der Druckpunkte häufen sich die Linien gleicher Spannungsrichtungen; es treten also hier rasche

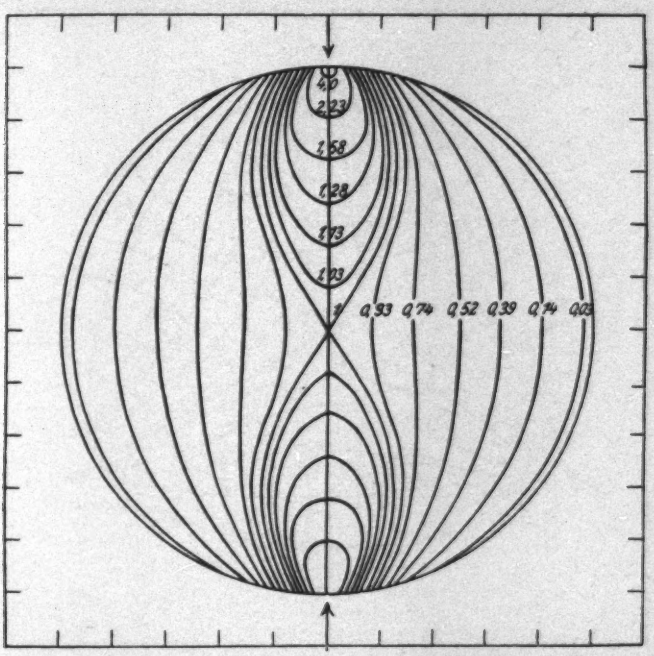


Fig. 11. Linien gleicher Spannung (beobachtete Werte).

Änderungen der Hauptspannungsrichtungen auf. Fig. 11 gibt eine Darstellung des Verlaufs der Linien gleicher Spannung. Hier ist die Anhäufung der Linien in der Umgebung der Druckstellen, d. h. die rasche Abnahme der Doppelbrechung vom Druckpunkt aus, deutlich zu beobachten. In der Nachbarschaft der Y-Achse schließen sich die Kurven immer mehr in ihrer Form an die Randform der Platte an, nähern sich also einem Kreisbogen. Die Kurve der relativen Doppelbrechung $\Delta/\Delta_0 = 1$ verläßt den Vergleichspunkt (Nullpunkt) mit einer Neigung $\varphi = 30^0$ (theoretisch) gegen die X-Achse. Auch hier

entsprechen die Linien gleicher Spannung den Isochromaten, die im Polarisationsapparat an der gepreßten Platte zu erkennen sind.

Für den dreipunktigen Druck zeigt Fig. 12 den Verlauf der Hauptspannungslinien. Hier ist eine weitgehende Analogie zwischen der zwei- und dreifach gepreßten Platte zu erkennen. In beiden Fällen entsprechen die Druckachsen und Winkelhalbierenden einander. Auch hier zerfallen die Hauptspannungs-

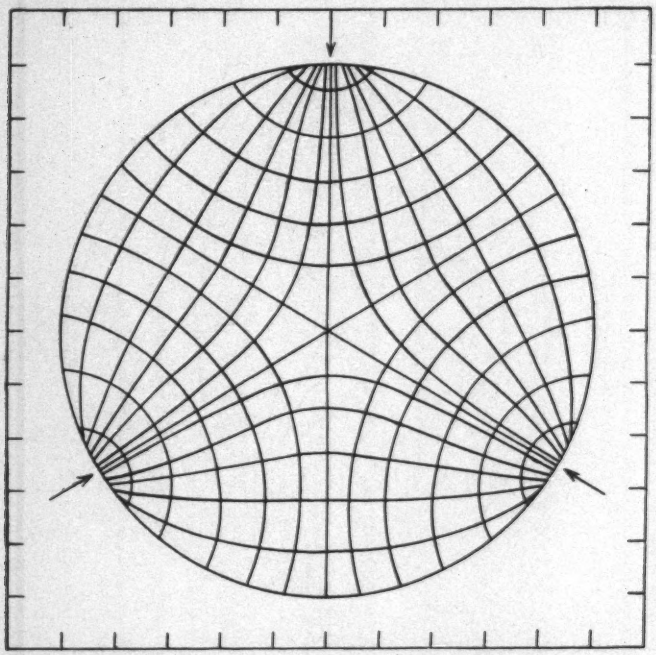
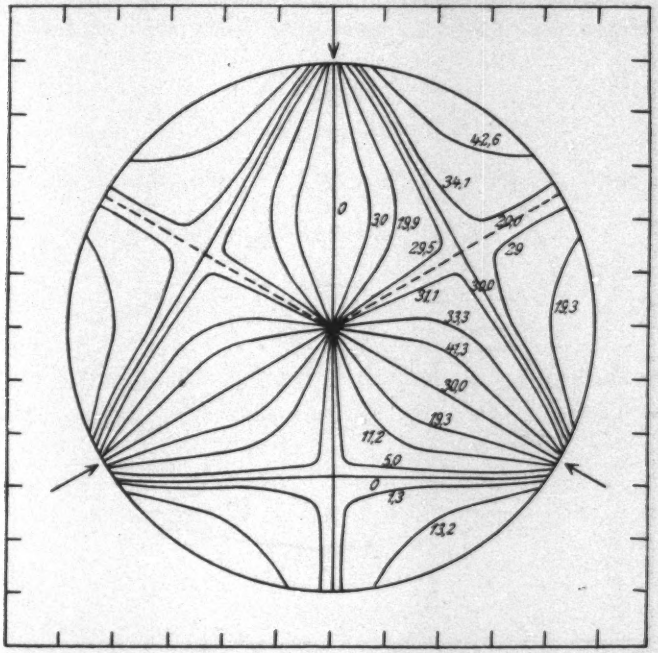


Fig. 12. Trajektorien (beobachtete Werte).

linien in zwei Scharen von Kurven. Die eine Schar begleitet die positiven Druckhalbmesser, die zweite Schar schneidet diese Radien und mit ihnen die ersten Kurven senkrecht. In den Druckstellen reduzieren sich die Kurven der zweiten Schar wieder auf einen Punkt bzw. eine kleine Strecke. Fig. 13 zeigt für dieses Problem den Verlauf der Linien gleicher Hauptspannungsrichtungen. Im Mittelpunkt zeigt die Platte keine Spannung. Es treten zwei Geraden auf, deren Hauptspannungsrichtungen $p_m = 0$ sind, nämlich die X-Achse selbst und eine dazu senkrechte Linie $x = -13{,}7$. Diese ist übrigens

keine vollständige Gerade, ihre beiden Enden krümmen sich etwas gegen die Druckstellen zu. Senkrecht zu den beiden anderen Druckdurchmessern verläuft ebenfalls je eine gerade Linie gleicher Hauptspannungsrichtungen, die natürlich den Wert $p_m = 30^0$ besitzen. Innerhalb des durch diese drei Graden begrenzten Dreiecks begleiten die Kurven vom Mittelpunkt ausgehend die drei positiven Druckradien, außerhalb des Dreiecks nehmen sie entgegengesetzte Krümmung an und



Linien gleicher Hauptspannungsrichtungen (beobachtete Werte).
Fig. 18.

folgen den negativen Druckhalbmessern und den Dreiecksseiten. Dabei tritt folgende symmetrische Anordnung auf: Die Werte gleicher Hauptspannungsrichtungen, die in einem Sextanten durch Kurven innerhalb des Dreiecks untereinander verbunden sind, erscheinen in dem nächsten Sextanten auf den Kurven außerhalb des Dreiecks und umgekehrt. Die negativen Druckradien sind die Winkelhalbierenden zwischen je zwei positiven Druckradien und entsprechen infolgedessen der Y-Achse der Platte mit zwei Druckstellen. In der Tat sehen wir in der

Umgebung der Endpunkte dieser einander entsprechenden Linien einen ganz ähnlichen Verlauf der Kurven. Mit der Annäherung an den Scheibenmittelpunkt nimmt diese Ähnlichkeit immer mehr ab. Auch in der Umgebung der Druckpunkte sind die Zustände für die beiden Fälle einander gleich. Über den Verlauf der Linien gleicher Spannung gibt Fig. 14 Aufschluß. Um den Mittelpunkt herum treten die Linien zunächst nahezu kreisförmig auf, sehr bald jedoch platten sie

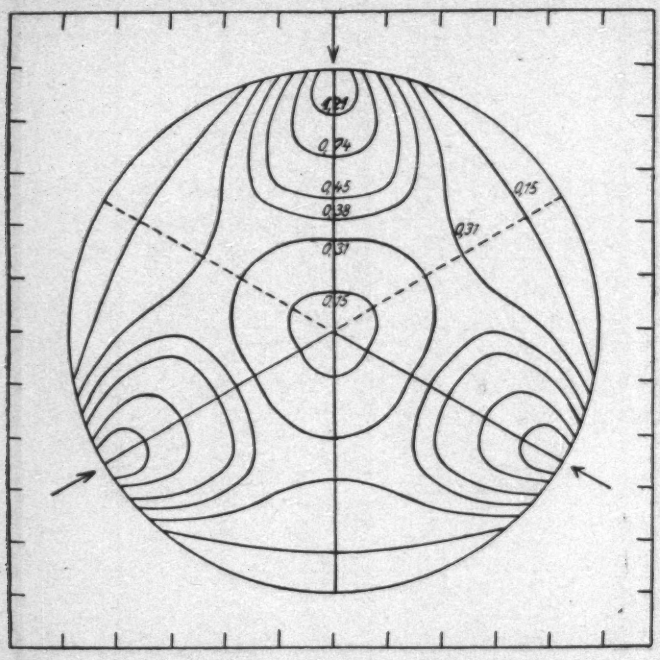


Fig. 14. Linien gleicher Spannung (beobachtete Werte).

sich in der Umgebung der positiven Druckachsen mehr und mehr ab, während sich drei weitere Scharen von Kurven, die dieselben Spannungsgrößen darstellen, von den Nullstellen des Randes her gegen den Mittelpunkt vorschieben. In einer Entfernung von $r = 8$ mm = auf den Druckachsen gemessen, hören die geschlossenen Kurven plötzlich auf, sich um den Mittelpunkt zu gruppieren. Sie wenden sich nun als drei Scharen von offenen Kurven den Druckpunkten zu. Sie entsprechen hier wieder den farbigen Erscheinungen im Polarisationsapparat.

Zum Schluß möchte ich noch eine theoretische Bemerkung anschließen inbezug auf den Verlauf der Linien gleicher Spannung in der Nähe des Druckpunktes. Einerlei, welches der drei Probleme man im Sinn haben mag, für sie alle kann man durch leichte Überlegung beweisen, daß die Spannungsgleichen in der Nähe des Druckpunktes in erster Annäherung Kreise sind, die alle durch den Druckpunkt hindurchgehen. Der Druckpunkt liegt also auf der Peripherie sämtlicher Kreise. Der Beweis sei für das Problem mit zweipunktigem Druck geführt. Als Gleichung der Isochromaten ergibt sich aus (31):

$$C = \frac{1-\varrho^2}{(1-\varrho^2)^2 + 4\,\varrho^2 \sin^2\varphi},$$

wobei C den konstanten Wert von Δ/Δ_0 bedeutet, oder

$$1-\varrho^2 = C(1-\varrho^2)^2 + 4\,C\varrho^2\sin^2\varphi$$

daraus:

$$1-\varrho = C(1+\varrho)\left[(1-\varrho)^2 + \frac{4\,\varrho^2\sin^2\varphi}{(1+\varrho)^2}\right].$$

Wenn der Druckpunkt auf der Peripherie eines Kreises liegen soll, dann muß die Gleichung erfüllt sein: $s = 2R\cos\delta$, wo R

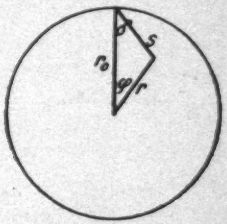


Fig. 15.

eine Konstante bedeutet und s und δ die aus Fig. 15 ersichtlichen Koordinaten. Die alten Polarkoordinaten ϱ und φ (vgl. Figur) müssen durch die neuen s und δ ausgedrückt werden. Dies geschieht auf zwei Arten:

(1)
$$\begin{cases} r_0 = s\cos\delta + r\cos\varphi \\ \text{daraus:} \\ \dfrac{s}{r_0}\cos\delta = 1 - \varrho\cos\varphi = 1 - \varrho + 2\,\varrho\sin^2\dfrac{\varphi}{2}. \end{cases}$$

$$(2)\quad \begin{cases} s^2 = r_0^2 + r^2 - 2\,r\,r_0\cos\varphi = r_0^2 + r^2 - 2\,r\,r_0 \\ \qquad + 4\,r\,r_0\sin^2\frac{\varphi}{2} = (r_0 - r)^2 + 4\,r\,r_0\sin^2\frac{\varphi}{2}, \\ \left(\frac{s}{r_0}\right)^2 = (1-\varrho)^2 + 4\,\varrho\sin^2\frac{\varphi}{2};\quad 1-\varrho = \frac{s}{r_0}\sqrt{1-\frac{4\,r^2}{s^2}\sin^2\frac{\varphi}{2}} \end{cases}$$

$$\frac{s}{r_0}\cos\delta - 2\,\varrho\sin^2\frac{\varphi}{2} = C(1+\varrho)\left[\left(\frac{s}{r_0}\right)^2 - 4\,\varrho\sin^2\frac{\varphi}{2} + \frac{8\,\varrho^2\sin^2\frac{\varphi}{2}\cos^2\frac{\varphi}{2}}{(1+\varrho)^2}\right] = C(1+\varrho)\left[\left(\frac{s}{r_0}\right)^2 - \frac{4\,\varrho\sin^2\frac{\varphi}{2}}{(1+\varrho)^2}\left(1+\varrho^2+2\,\varrho\sin^2\frac{\varphi}{2}\right)\right].$$

In erster Annäherung kann in der Nähe des Druckpunktes $\varrho = 1$ gesetzt werden und φ als sehr klein angenommen werden, so daß sich die Gleichung reduziert auf die Form

$$s = \frac{r_0}{2\,C}\cos\delta,$$

die der Kreisbedingung entspricht.

Eingegangen 14. Januar 1926.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

STAATLICHE PORZELLAN-MANUFAKTUR BERLIN

PORZELLANE FÜR CHEMISCHE UND TECHNISCHE ZWECKE

KATALOGE UND ANGEBOTE AUF VERLANGEN KOSTENLOS

Wagen und Gewichte

mit höchster Empfindlichkeit in hochfein. Ausstattung

Analysenwagen

Mikrowagen

Apothekerwagen

Präzisionswagen

Kaufen Sie keine Wage ohne die Sartorius-Reitersicherung

Geschützt durch D. R. P. 402191

Gegründet 1870

Telephon-Nr. 129

Telegr.-Adresse: Sartoriuswerke

SARTORIUSWERKE GÖTTINGEN

Katalog Präcis 6 kostenfrei

1926. № 3.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Über die Wärmeleitung von Luft und Wasserstoff;*

von Ernst Schneider.

(Auszug aus der Jenaer Dissertation.)

Inhalt: Einleitung. — I. Prinzip der Methode. — II. Korrektionen: a) Einfluß der ungleichmäßigen Erwärmung bez. Temperaturverteilung längs des Drahtes. b) Einfluß der Sonden. c) Einfluß der Strahlung. d) Wärmewiderstand der Glaswand. e) Einfluß d s Temperatursprunges und der Konvektion. — III. Versuchsanordnung: a) Elektrische Meßanordnung. b) Apparatur. — IV. Gang einer Messung: a) Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Drähte. b) Messung des Wärmeleitvermögens. — V. Messungsergebnisse: a) B ispiele vollständiger Meßreihen. b) Übersicht über sämtliche Meßreihen. c) Genauigkeitsbetrachtung. d) Zusammenfassung sämtlicher Messungsergebnisse. e) Diskussion der Ergebnisse. — VI. Zusammenfassung.

Einleitung.

Die Methoden zur Bestimmung des Wärmeleitvermögens der Gase können in zwei Gruppen eingeteilt werden: In die Abkühlungsmethoden von Stefan, Kundt und Warburg, Winkelmann[1]) mit seiner Schule einerseits und die Stationärmethoden nach Christiansen und Schleiermacher[2]) anderseits. Nach Schleiermachers Methode wurden viele Untersuchungen an den verschiedensten Gasen von Dorn und seinen Schülern,[3]) sowie von S. Weber[4]) angestellt, der die Messung zu einer Präzisionsmethode ausgestaltete.

Im Gegensatz zu den Abkühlungsmethoden, die erheblichen Fehlern unterworfen sind, ist es bei der Schleiermacherschen Methode, besonders in der von Weber ausgearbeiteten Form, möglich, alle Fehlerquellen zu beseitigen

1) J. Stefan, Wien. Ber. 1872. 1875. 2) A Schleiermacher, Ann. 1888. Zusammenfassung in Landolt-Börnstein Tabellen.

3) Hallenser Dissertationen 1902—1914; näh. Lit.-Ang. bei E Bannawitz, Ann. d. Phys. 48. S. 577. 1914.

4) S. Weber, Ann. d. Phys. 54. S. 327. 437. 1917.

bzw. rechnerisch zu berücksichtigen, so daß diese Methode mit Recht als Präzisionsmethode bezeichnet werden kann. Immerhin ist es auffällig, daß man mit der Schleiermacherschen Methode erheblich höhere Werte der Wärmeleitfähigkeit als mit der Abkühlungsmethode erhält. Obwohl höchstwahrscheinlich dieser Unterschied auf die Unvollkommenheit der letzteren zurückzuführen ist, so könnte gegen die Messungen nach der Schleiermacherschen Methode der Einwand erhoben werden, daß diese Messungen bisher mit einem einzigen Drahtdurchmesser von 0,04 cm ausgeführt sind. Theoretisch ist zwar ein Einfluß des Drahtdurchmessers auf das Ergebnis der Messung des Wärmeleitvermögens sehr wenig wahrscheinlich, trotzdem erscheint es notwendig, die Versuchsbedingungen bei der Schleiermacherschen Methode, insbesondere den Drahtdurchmesser zu variieren, schon allein um sicher zu sein, daß die verschiedenen notwendigen Korrektionen, deren Berechnungsgrundlage teilweise nicht ganz sicher ist, in der richtigen Größe angebracht sind.

Auf Anregung von Hrn. Prof. Dr. Busch habe ich das Wärmeleitvermögen von Luft und Wasserstoff mit einer ähnlichen Apparatur wie Weber, jedoch unter Verwendung verschieden dicker Heizdrähte gemessen.

I. Prinzip der Methode.

Bekanntlich besteht die Methode von Schleiermacher darin, daß ein Draht mit großem elektrischen Temperaturkoeffizienten in der Achse eines Glasrohres ausgespannt ist. Das Rohr wird mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt und in ein Bad konstanter Temperatur gebracht. Die den elektrisch geheizten Draht durchfließende Stromstärke und sein Widerstand werden nach Erreichen des stationären Zustandes gemessen. Mit Hilfe des bekannten Temperaturkoeffizienten kann aus dem gemessenen Widerstand die Drahttemperatur und aus der zugeführten elektrischen Leistung die durch den hohlzylinderförmigen Gasraum radial hindurchtretende Wärmemenge und aus beiden schließlich die gesuchte Wärmeleitfähigkeit des Gases berechnet werden.

Die Wärmeleitfähigkeit k des Gases, die nach Schleier-

macher[1]) sich auf die Temperatur $\frac{1}{2}(T + T_0)$ bezieht, ist gegeben durch:

$$i^2 R(T) = \frac{2\pi L k (T - T_0)}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}, \tag{1}$$

wo L Drahtlänge,
r_a innerer Radius des Glasrohres,
T Drahttemperatur,
T_0 Badtemperatur,
r_i Drahtradius,
i Stromstärke,
$R(T)$ Drahtwiderstand bei der Temperatur T
bezeichnet.

II. Korrektionen.

a) Einfluß der ungleichmäßigen Erwärmung bzw. Temperaturverteilung längs des Drahtes.

Infolge der endlichen Länge des Drahtes ist seine durch die elektrische Heizung erzielte Temperatur eine Funktion seiner Länge und nimmt von der Drahtmitte nach den Enden zu ab. Bei einem sehr langen Draht kann die Temperatur des Drahtes innerhalb eines gewissen Bereiches um die Drahtmitte als praktisch konstant angesehen werden.

Zur Elimination der Wärmeableitung durch die Enden und des Temperaturabfalles lötete Schleiermacher dünne Drähte, sogenannte Sonden, an den zu untersuchenden Draht in einer derartigen Entfernung von den Enden, daß das Drahtstück zwischen den Sonden innerhalb des praktisch als konstant anzusehenden Temperaturgebietes lag.

Eine Korrektion der Temperaturmessung infolge der Temperaturverteilung längs des Drahtes kommt nicht in Betracht, da, wenn $\bar{T}$ den Mittelwert der Temperatur in den betrachteten Intervall bezeichnet, der Widerstand R direkt als:

$$R = f(\bar{T}) = f\left(\int T\, dx\right)$$

gemessen wird, andererseits folgt aus Gl. (1), die in T linear ist, dieselbe Abhängigkeit für die Wärmeabgabe, so daß (1) dann streng lautet:

---

1) A. Schleiermacher, Ann. d. Phys. 1888.

$$(2) \qquad i^2 R(\bar{T}) = \frac{2\pi L k(\bar{T} - T_0)}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} + 2Q_e,$$

wo Q_e die durch die Enden des untersuchten Drahtstückes abgeleitete Wärmemenge bezeichnet.

Die Berechnung des Verhältnisses φ zwischen der Wärmemenge, die durch die beiden Querschnitte des Drahtes im Abstand $l/2$ von der Mitte, und der Wärmemenge, die durch die Drahtoberfläche zwischen den beiden Sonden, abgegeben wird, ist nach Weber[1]) gegeben zu

$$\varphi = \frac{\operatorname{Sin}\beta \cdot x}{\beta \cdot x \operatorname{Cos} x - \operatorname{Sin}\beta \cdot x}.$$

Unter Vernachlässigung von $e^{-\beta x}$ und e^{-x} bei genügend großem x ergibt eine kleine Umformung:

$$(3) \qquad \varphi = \frac{1}{\beta x e^{x(1-\beta)} - 1},$$

wo $\beta = l/L$ = Verhältnis der Länge des Drahtes zwischen den Sonden zur Gesamtdrahtlänge,

$x = \sqrt{\frac{L}{4 q \lambda}\{os + \sigma - \alpha R_0 i^2\}}$,

α = elektrischer Temperaturkoeffizient des Drahtes,

R_0 = Drahtwiderstand bei 0° C,

q = Drahtquerschnitt,

λ = Wärmeleitvermögen des Drahtes,

o = Drahtoberfläche,

$s = \frac{k}{r_i \ln \frac{r_a}{r_i}}$ = äußere Wärmeleitfähigkeit,

σ = Strahlungskonstante

bedeuten.

Durch geeignete Wahl des Sondenabstandes kann φ verschwindend klein gemacht werden. Ist z. B. die Gesamtdrahtlänge 50 cm; $\beta = 0{,}5$, d. h. die Sonden 12,5 cm von der Drahtmitte entfernt, die Gasfüllung einmal Luft mit

$$k = 2{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad},$$

zum anderen Wasserstoff mit

$$k = 17{,}4 \cdot 10^{-4} \text{ watt/cm grad}^2),$$

1) S. Weber a. a. O.

2) S. Weber a. a. O. S. 329.

der Glasrohrdurchmesser 3 cm, das Drahtmaterial Nickel mit $\lambda = 0{,}59$, so ergibt sich für einen Drahtdurchmesser von 0,04 cm:

$$\varphi_{\text{Luft}} = 2 \cdot 10^{-5}, \quad \varphi_{H_2} = 1 \cdot 10^{-3}.$$

Bei dünneren Durchmessern wird φ noch kleiner. Jedenfalls werden unter den angenommenen Verhältnissen die Fehler in der Wärmeleitungsbestimmung nur verschwindende Bruchteile eines Promille, sind also zu vernachlässigen.

b) Der Einfluß der Sonden.

Am Orte der Sonden wird zwar eine Temperaturerniedrigung des zu untersuchenden Drahtes eintreten, die jedoch ohne Belang ist, da die von dem Draht abgegebenen Wärmemengen in demselben Maß verändert werden.

Dagegen wird durch die Sonden eine gewisse Wärmemenge abgeleitet, die berücksichtigt werden muß. Sie wird von Weber[1]) unter der Annahme, daß jedes Oberflächenelement des Sondendrahtes einen dem Überschuß seiner Temperatur über T_0 proportionalen Wärmestrom an das Gas abgibt, berechnet zu

$$(4) \qquad q_s(T - T_0) = (T - T_0)\pi r \sqrt{2\lambda s r}\, \frac{e^{2al} + 1}{e^{2al} - 1},$$

wo $a = \sqrt{\frac{s\, 2\pi r}{\lambda \pi r^2}}$,

r = Sondenradius,

λ = Wärmeleitfähigkeit der Sonde,

s = äußere Wärmeleitfähigkeit der Sonde,

l = Sondenlänge

bezeichnen.

Setzt man mit Weber die äußere Wärmeleitfähigkeit s der Sonde gleich der des Drahtes, so ergibt sich bei Annahme des gleichen Apparates wie oben (IIa) mit $\lambda = 0{,}59$ (die Sonden bestanden ebenso wie der Draht aus Nickel), $2r = 0{,}0015$ cm und $l = 1{,}5$ cm für das Verhältnis ζ der durch die Sonde abgeleiteten Wärmemenge zu derjenigen, die vom Draht zwischen den Sonden abgegeben wird, bei einem Drahtdurchmesser von:

1) S. Weber a. a. O. S. 331.

$$0{,}04 \text{ cm } \zeta_{\text{Luft}} = 0{,}43 \cdot 10^{-3};\ \zeta_{H_2} = 0{,}16 \cdot 10^{-3},$$
$$0{,}01 \text{ cm } \zeta_{\text{Luft}} = 0{,}97 \cdot 10^{-3};\ \zeta_{H_2} = 0{,}36 \cdot 10^{-3};$$

die erforderliche Korrektion bleibt also unter einem Promille.[1])

c) Der Einfluß der Strahlung.

Der Anteil der Strahlung kommt nur als Korrektionsgröße in Betracht, da die Strahlung nur bei hohen Temperaturen und niedrigen Drücken an der Wärmeabgabe wesentlich beteiligt ist. Die Strahlung durch einen besonderen Versuch im Vakuum zu ermitteln, ergibt in der vorliegenden Anordnung zu unsichere Werte, da bei weitem der größte Teil der zugeführten Energie in diesem Fall durch die Drahtenden abgeleitet wird. Besser wird diese nur einige Promille betragende Korrektur mit Hilfe der Aschkinassschen[2]) Strahlungsformel für blanke Metalle aus den Dimensionen des benutzten Drahtes bzw. Apparates bestimmt. Die Strahlung ergibt sich dann zu:

$$(5) \qquad S = 3{,}29 \cdot 10^{-14} \sqrt{s}\,(T^{4{,}5} - T_0^{4{,}5}) \cdot o\,,$$

wo s = spezifischer elektrischer Widerstand des Metalls bei der Temperatur T in $\Omega\,\text{mm}^2/\text{m}$,
o = Oberfläche des Körpers,
T_0 = absolute Temperatur der Umgebung,
T = absolute Temperatur des Drahtes
bezeichnen.

---

1) Diese Berechnung beruht zwar auf wenig sicheren Grundlagen, weil einerseits die Sonde sich in einer Umgebung von wechselnder Temperatur befindet, anderseits die Gleichsetzung der äußeren Wärmeleitung bei Sonde und Heizdraht ziemlich willkürlich ist. Doch kompensieren sich die hierbei begangenen Fehler zum Teil, so daß die Webersche Berechnung wenigstens einen gewissen Anhalt für die Größenordnung der Korrektion gibt. Die Frage ist nicht so wichtig, denn setzt man bei Berechnung der Korrektionen die äußere Wärmeleitung des Sondendrahtes seinem Radius entsprechend ein, wodurch man sicher erheblich zu große Korrektionswerte erhält, so beträgt die Korrektion bei Luft immer nur noch 2‰, bei Wasserstoff weniger als 1‰.

2) E. Aschkinass, Ann. d. Phys. 17. S. 960. 1905.

Für kleine Temperaturdifferenzen $\Delta T = T - T_0$ ergibt sich daraus

$$S = 1{,}48 \cdot o\sqrt{s} \cdot T_0^{1/2} \cdot \Delta T \cdot 10^{-13} = \sigma \Delta T. \tag{6}$$

d) Wärmewiderstand der Glaswand.

Die Dicke der Glaswand (bestimmt durch Innentaster) betrug 0,074 cm. Ihr Einfluß auf die Wärmeleitung kann durch eine Gasschicht von gleichem Wärmewiderstand ersetzt werden. Da Luft mit einem Wärmeleitvermögen von $2{,}38 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad und Wasserstoff mit $17{,}44 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad gegen Glas mit einem Wärmeleitvermögen von etwa $100 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad etwa 40 bzw. 5,5 mal schlechter leiten, so entspricht der Einfluß der Glaswand einer scheinbaren Vergrößerung des Gefäßradius bei Luft um 0,0018 cm, bei Wasserstoff um 0,013 cm. Da der natürliche Logarithmus der Radien in die Rechnung eingeht, so bedingt die Vergrößerung der Radien um die angegebenen Beträge nur eine geringe Korrektion der Wärmeleitfähigkeit.

e) Der Einfluß des Temperatursprunges und der Konvektion.

Die Untersuchung der Wärmeleitfähigkeit in Abhängigkeit vom Druck ergibt, daß bei tiefen Drucken durch den Temperatursprung eine Verkleinerung, bei höheren Drucken durch die Konvektion eine Vergrößerung des Wärmeleitvermögens eintritt (vgl. Näheres bei den Kurven).

Nach Kundt und Warburg[1]) spielt innerhalb eines experimentell für jede Apparatur zu bestimmenden Druckgebietes die Konvektion keine Rolle, während dem Einfluß des Temperatursprunges nach Smoluchowski[2]) dadurch Rechnung getragen wird, daß durch Einführen des Temperatursprungskoeffizienten γ statt Gl. (1)

1) A. Kundt und E. Warburg, Ann. d. Phys. 156. S. 177. 1875.
2) M. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. S. 101. 1898.

$$(7) \qquad i^2 R(T) = \frac{2\pi \cdot k L (T - T_0)}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right) + \gamma\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_i}\right)}$$

gesetzt wird, woraus nach kurzer Rechnung folgt:

$$(8) \qquad k = k^*(1 + c\gamma),$$

wo $c = \dfrac{\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_i}}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}$,

k = die hinsichtlich des Temperatursprungs korrigierte Wärmeleitfähigkeit,

k^* = die nach Gleichung (1) berechnete Wärmeleitfähigkeit bedeutet.

III. Die Versuchsanordnung.

a) Die elektrische Meßanordnung.

Von der Akkumulatorenbatterie E (Fig. 1) von 6 Volt Spannung fließt der Strom über ein Präzisionsamperemeter von Weston A durch zwei Widerstandsaggregate W_i und W_r zu dem Kommutator K.

Der Widerstand des zu untersuchenden Drahtes D zwischen den Sonden E_1 und E_2 wird in der Brücke von A. Matthiessen und Hockin[1]) bestimmt. Der eine Brückenzweig besteht aus einem Siemensschen Normalohm O und dem Draht D, der andere Zweig aus einer Reihe von hintereinander geschalteten Widerständen: M_3, R_6, M_{71}, R_7, M_{72}, R_5, M_2, M_4, R_4. M_{71}, M_{72} und M_4 sind wie M_i Manganindrähte von 0,1 cm Durchmesser und 0,25 Ohm Widerstand, die einerseits an breiten Kupferblechen, die mit den betreffenden Widerständen frei von Übergangswiderständen verbunden sind, andererseits an Messingklötzen, von denen die weiteren Leitungen abgehen, angelötet sind. Auf den Drähten stellen Schleifkontakte die Verbindung mit den Hg-Näpfen 6, 7, 8 her. Ihnen stehen gleichartige Hg-Näpfe 2, 3, 4 gegenüber, die mit den entsprechenden Punkten des ersten Brückenzweiges, nämlich den Sonden von D und der einen Klemme des Normalohmes O verbunden sind.

---

1) F. Kohlrausch, Prakt. Phys. 12. Aufl. S. 466. 1914.

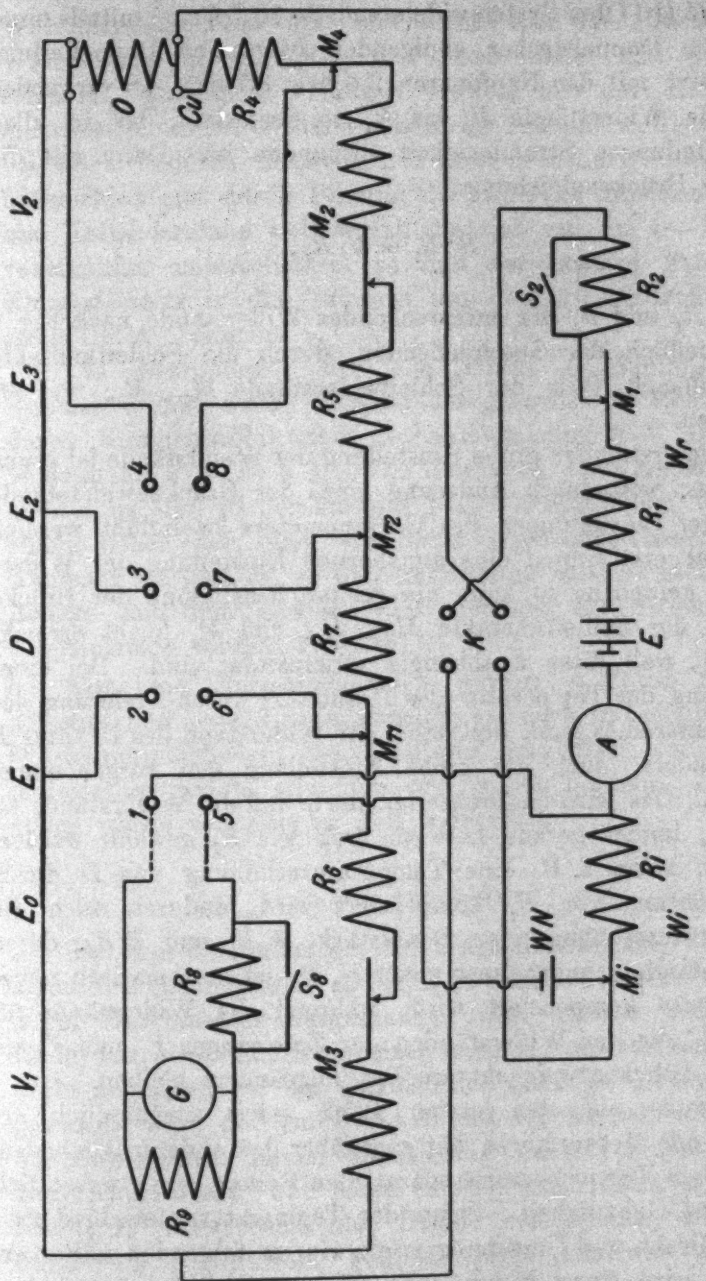


Fig. 1. Schaltungsschema.

Bei der Messung wird das Siemenssche Drehspulgalvanometer G (10 Ohm Systemwiderstand, $6 \cdot 10^{-8}$ Amp.) mittels einer in einen Doppelstecker endigenden biegsamen Doppelleitung sukzessive mit den Napfpaaren 2,6 bzw. 3,7 bzw. 4,8 verbunden und die Widerstände M_3 bis R_4 so eingestellt, bis in allen drei Stellungen Stromlosigkeit vorhanden ist. Dann gilt die übliche Brückengleichung:

$$R : R_7 = 1 : R_4, \tag{8a}$$

worin R_7 und R_4 die entsprechenden Widerstände nach Fig. 1 einschließlich der anschließenden, durch die Schleifkontakte abgegriffenen Teile der Schleifwiderstände M_{71}, M_{72} und M_4 bedeuten.

Die erstmalige grobe Einstellung der Widerstände ist etwas mühsam, weil durch Änderung eines der Brückenwiderstände alle drei Einstellungen des Galvanometers beeinflußt werden. Ist aber erst einmal eine annähernde Einstellung der Widerstände gefunden, so kann die genaue Einstellung der Brücke mittels der Schleifkontakte M_{71}, M_{72} und M_4 leicht erreicht werden, weil diese unabhängig voneinander sind. Bei einer Änderung der Temperatur des Drahtes D durch Änderung des Brückenstromes muß, weil dabei der Widerstand des Drahtes D sich ändert, auch die grobe Einstellung neu vorgenommen werden. Das wird dadurch erleichtert, daß die Widerstände R_5 und R_6 immer gerade halb so groß wie R_7 gewählt werden, so daß, wenn z. B. eine Temperaturerhöhung von D durch Vergrößerung von R_7 kompensiert wird, dadurch auch die Temperaturerhöhung der Drahtstücke E_0E_1 und E_2E_3, deren Widerstand ja angenähert gleich $^1/_2 R_7$ ist, automatisch näherungsweise kompensiert wird, während die Widerstände M_3 und M_2, die den Widerständen der Zuleitungen V_1 und V_2 im oberen Brückenzweig entsprechen, ungeändert bleiben.

Dieses auf den ersten Blick etwas umständlich erscheinende Meßverfahren hat gegenüber den anderen Methoden, auch dem Kompensationsapparat, den Vorzug einer wesentlich größeren Genauigkeit. Denn der Temperaturunterschied zwischen Draht und Umgebung wird, wie im folgenden näher erläutert wird, durch Messung der Widerstandsdifferenz zwischen

warmem und kaltem Zustand des Drahtes bestimmt. Diese Widerstandsdifferenz wird hier direkt aus der Differenz der Widerstände R_γ gefunden und kann daher mit derselben relativen Genauigkeit ermittelt werden, mit der die zu R_γ hinzuzuschaltenden Widerstandsstücke bekannt sind, während bei allen anderen Meßverfahren der gesuchte Widerstandsunterschied erst durch Bildung der Differenz zwischen Warm- und Kaltwiderstand sich ergibt, die sich nur um 5—10 Proz. voneinander unterscheiden, so daß der etwaige Fehler der Einzelmessung in die Differenz mit dem 10—20fachen relativen Betrage eingeht.

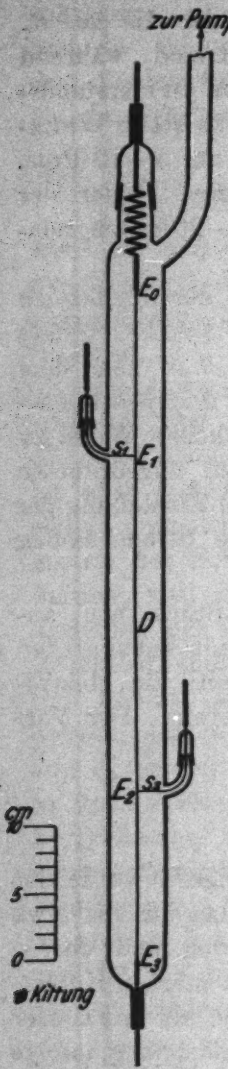
Die Bestimmung des den Draht D durchfließenden Stromes erfolgt durch Messung des gesamten Brückenstromes durch Kompensation eines Normalelementes WN über dem Widerstand $W_i = R_i + M_i$. Die Leitungen der Kompensationsanordnung sind in der aus der Fig. 1 ersichtlichen Weise zu einem neben den oben erwähnten Hg-Näpfen angeordneten Napfpaar 1,5 geführt, so daß unmittelbar nach Einstellung der Brücke mit dem gleichen Galvanometer die Strommessung vorgenommen werden kann.

Von den Normalelementen wurden 4 Stück neu angefertigt und sowohl untereinander als auch mit einem großen Westonnormalelement des Institutes verglichen; die elektromotorischen Kräfte stimmten vollkommen überein. Der Vergleich wurde von Zeit zu Zeit wiederholt.

b) Die Apparatur.

Bei den Bestimmungen der Wärmeleitfähigkeit wurde der zu untersuchende Draht D axial in einem Glasrohr von etwa 3 cm Durchmesser ausgespannt. Am unteren und oberen Ende war der Draht D an einen etwa 0,1 cm starken Kupferdraht angelötet, der am oberen Ende teilweise als Spiralfeder gewickelt war, die den Draht D bei der Ausdehnung infolge der Stromwärme immer gleichmäßig *schwach* gespannt hielt. Der Kupferdraht war oben durch einen Schliff, der ein leichteres Auswechseln der Drähte ermöglichte, und unten durch ein Kapillarrohr geführt; beiderseits war er durch weißen Siegellack vakuumdicht eingekittet. Bei einer Draht-

länge von 50 cm wurden die 0,0015 cm dicken Nickelsonden s_1 und s_2 etwa 12,5 cm von den Enden durch kleine Schliffe nach außen geführt und vermittels eingeschmolzener Platindrähte mit den etwa 0,1 cm dicken Kupferdrähten verbunden. Die Schliffe wurden mit Pizein gedichtet. Das Rohr war mit einer rotierenden Gaedeschen Quecksilberpumpe verbunden. Der Gasdruck wurde mit einem verkürzten Quecksilbermanometer und von 4 mm abwärts mit einem Mac Leodschen Manometer gemessen. Nach vollkommener Evakuierung blieb der Druck nach 72 Stunden unter $^1/_{100}$ mm.



Versuchsrohr.

Fig. 2.

Die Apparatur war in einem großen Glaszylinder von 70 cm Höhe, 20 cm Durchmesser, 1 cm Wandstärke, der zum Schutz gegen Temperaturschwankungen in einer Kiste mit Sägespänen verpackt war. Als konstantes Bad wurde Wasser verwendet, dessen Temperatur nur wenig während der Messungen schwankte und das durch einen Schraubenrührer dauernd gerührt wurde. Die Kupferdrähte waren durch Gummischläuche isoliert durch das Bad geführt. Der Isolationswiderstand betrug mehr als 100 Megohm. Die Badtemperatur wurde durch ein in 0,2° geteiltes Thermometer gemessen. Die örtliche Badkonstanz wurde mit Thermoelement nachgeprüft, im allgemeinen war die Badtemperatur während der Messungen gut konstant.

IV. Gang einer Messung.

a) Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Drähte.

Zu der Ermittlung der Drahttemperatur bei den Wärmeleitungsmessungen ist die Kenntnis des elektrischen Temperaturkoeffizienten des Drahtes erforderlich. Um ihn zu messen, wurde der Draht auf einen

dünnwandigen Hartgummizylinder aufgewickelt, in ein elektrisch geheiztes Petroleumbad gehängt, Widerstand und Temperatur gemessen. Die Temperatur des Bades wurde an einem in 0,2° eingeteilten Quecksilberthermometer, das mit Lupe 0,02° sicher zu schätzen gestattete, abgelesen. Es war in der üblichen Weise durch Bestimmung seiner Fixpunkte geeicht. Die Widerstandsmessung erfolgte in der gleichen Apparatur wie oben. Es ergaben sich die in den folgenden Tabb. 1 und 2 mit R_g bezeichneten Werte, während unter T die Temperaturen des Bades angegeben sind.

Tabelle 1.
(Dicker Draht.)

T	R_g	R_b	$\Delta \cdot 10^{-6}$	
51,25	0,242261	0,242261	±0	
40,20	0,231208	0,231205	+3	
28,60	0,220070	0,220072	−2	
17,30	0,209694	0,209693	+1	
17,50	0,209879	0,209874	+5	Kontroll-
50,82	0,241833	0,241824	+9	wert

$R_0 = 0{,}1946955$
$\alpha = 0{,}0042926$
$\beta = 0{,}925_6 \cdot 10^{-5}$.

Tabelle 2.
(Dünner Draht.)

T	R_g	R_b	$\Delta \cdot 10^{-6}$	
61,45	4,62078	4,62079	−1	
45,70	4,41871	4,41871	±0	
35,10	4,28388	4,28385	+3	
20,24	4,09640	4,09645	−5	
20,00	4,09325	4,09323	+2	Kontroll-
46,70	4,43137	4,43140	−3	wert

$R_0 = 3{,}844019$
$\alpha = 0{,}003222$
$\beta = 1{,}078 \cdot 10^{-6}$.

Aus diesen Werten wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate R_0, α und β berechnet. Die Messungen lassen sich sehr genau darstellen durch:

(9) $$R_t = R_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Die nach Gl. (9) mit R_0, α und β berechneten Widerstände sind in den Tabellen unter R_b, unter ΔR die Differenz zwischen R_g und R_b angeführt. Die Übereinstimmung ist größer als $0{,}01^0$. Nach den Wärmeleitungsmessungen wurden die elektrischen Temperaturkoeffizienten nachgemessen und ergaben innerhalb der Fehlergrenzen dieselben Werte.

b) Messung des Wärmeleitvermögens.

Nach Gl. (1) ist bei der Messung und Auswertung der Beobachtungen der Wärmeleitfähigkeit die Differenz der Temperatur des Drahtes und derjenigen des Bades in die Rechnung einzusetzen. Die Messung dieser Differenz erfolgte durch Widerstandsmessung, indem auch die Badtemperatur mittels Widerstandsmessung ermittelt wurde; es wurde dazu ein schwacher Strom verwendet, der nur eine geringe Korrektion wegen der schwachen Erwärmung erforderte.

Nach Gl. (1) und (6) gilt, wenn:

$$C = \frac{2\pi Lk}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} + \sigma$$

gesetzt wird:

$$\begin{aligned} i_2^2 R_2 &= C(T_2 - T_0) \\ i_1^2 R_1 &= C(T_1 - T_0) \end{aligned}$$

(9)
$$i_2^2 R_2 - i_1^2 R_1 = C(T_2 - T_1) = C\,\Delta T.$$

ΔT ermittelt sich aus der Widerstandsdifferenz folgendermaßen:

$$\begin{aligned} R_2 &= R_0(1 + \alpha T_2 + \beta T_2^2) \\ R_1 &= R_0(1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2) \end{aligned}$$

$$\frac{R_2 - R_1}{R_1} = \varrho = \frac{\alpha\,\Delta T + \beta\,\Delta T(T_1 + T_2)}{1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2} = \frac{(\alpha + 2\beta T_1)\Delta T + \beta\,\Delta T^2}{1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2},$$

daraus folgt:

(10)
$$\Delta T = \frac{\varrho}{\alpha} \cdot \frac{1 + \alpha T_1 + \beta T_1^2}{1 + \frac{2\beta}{\alpha} T_1} - \frac{\frac{\beta}{\alpha}\Delta T^2}{1 + \frac{2\beta}{\alpha} \cdot T_1}.$$

Hieraus ist ΔT am besten durch Reihenentwicklung zu ermitteln: Setzt man in Gl. (10) den ersten Term ΔT_0, den Faktor von $\Delta T^2 = v$, so kommt:

$$\Delta T = \Delta T_0 - v\,\Delta T^2 = \frac{1}{2v}\left\{\sqrt{1 + 4v\,\Delta T_0} - 1\right\}$$

$$\Delta T = \Delta T_0 - v\,\Delta T_0^2 + 2v^2\,\Delta T_0^3 - 5v^3\,\Delta T_0^4 \pm \cdots.$$

Zur numerischen Berechnung von ΔT genügen die ersten drei Glieder.

Eine Messung der Wärmeleitfähigkeit bestand aus vier Einzelmessungen, nämlich zwei mit schwachem und zwei mit starkem Strom mit jedesmaliger Kommutierung. Eigentlich wären sechs Messungen erforderlich: je zwei mit schwachem Strom, zwei mit starkem Strom und nochmals zwei mit schwachem Strom mit jedesmaliger Kommutierung. Jedoch haben Vorversuche ergeben, daß für die Messungen bereits vier Messungen in der Reihenfolge: schwacher Strom, starker Strom und kommutiert, schwacher Strom kommutiert genügen. Nach Gl. (9) ergibt sich die Wärmeleitfähigkeit k des Gases:

$$i_2^2 R_2 - i_1^2 R_1 = \left\{\frac{2\pi L}{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)} k + \sigma\right\} \Delta T,$$

wo:

i_2 starke Stromstärke,
i_1 schwache Stromstärke,
R_2 Widerstand des zu untersuchenden Drahtes bei starkem Strom,
R_1 Widerstand des zu untersuchenden Drahtes bei schwachem Strom,
L Drahtlänge zwischen den Sonden,
r_a innerer Radius des Glasrohres,
r_i Radius des Drahtes,
T_0 Temperatur des Bades,
o Oberfläche des Drahtes zwischen den Sonden,
s_0 spezifischer elektrischer Widerstand des Drahtes bei der Temperatur 0^0,

$\sigma = 1{,}48 \cdot o \sqrt{s}\, T_0^{3/4} \cdot 10^{-13}$

bedeuten.

Da durch das Amperemeter A bzw. durch die Stromstärkemessung mittels Kompensation der Gesamtstrom gemessen wird, so muß dieser aus dem Widerstandsverhältnis der Brückenzweige auf den Strom im Meßdraht in bekannter Weise umgerechnet werden; fernerhin müssen die abgelesenen

Widerstände im gleichen Verhältnis verkleinert werden; also kommt, da der eine Brückenzweig den Widerstand von 1 Normalohm enthält:

$$(13)\quad \left\{ \begin{aligned} k = {} & \frac{e^2}{R_i^2} \cdot \frac{R_{\gamma_2}}{(1+R_{\gamma_2})^2} \cdot \frac{R_2^*}{\Delta T} \cdot \frac{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{2\pi L} \\ & - \frac{i_1^2 R_1^* \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{\Delta T (R_{\gamma_1}+2) 2\pi L} - \frac{\sigma \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{2\pi L}, \end{aligned} \right.$$

wo

e die Spannung des Westonnormalelementes = 1,0183 Volt,

R_i den Kompensationswiderstand = $R_i + M_i$,

R_γ den Verhältniswiderstand = $R_4 + M_4$,

R^* den abgelesenen Drahtwiderstand = $M_{71} + R_7 + M_{12}$ bezeichnen.

i_1 ist die Stromstärke bei schwachem Strom, die am Amperemeter A abgelesen und während der Messung konstant gehalten wurde: Für den Draht Nr. 1 betrug sie 60 Milliampere, für den Draht Nr. 2 30 Milliampere. Im 2. Term wurde $\frac{R_{\gamma_1}}{(1+R_{\gamma_1})^2}$ angenähert durch $\frac{1}{R_{\gamma_1}+2}$ ersetzt, was bei dem Term als kleiner Korrektionsgröße zulässig ist. R_{γ_1} wurde konstant = 100 Ohm bei Draht Nr. 1, 10 Ohm bei Draht Nr. 2 gesetzt, da der Verlängerungsdraht im ungünstigsten Fall 0 25 Ohm ausmacht, also das Brückenverhältnis um 2,5 Prom. bzw. 2,5 Proz. ändert. R_1^* ist ebenfalls als konstant anzusehen, da während der Badmessungen die Temperatur nur um Bruchteile eines Grades schwankte; da $\frac{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{2\pi L}$ eine Konstante ist, schreibt sich die Wärmeleitfähigkeit schließlich:

$$(14)\quad k = \frac{e^2 R_{\gamma_2} R_2^* \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{R_i^2 (1+R_{\gamma_2})^2 \Delta T 2\pi L} - \frac{C_1}{\Delta T} - C_2,$$

wo

$$C_1 = \frac{i_1^2 R_1^* \ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{(R_{\gamma 1}+2) 2\pi L}, \qquad C_2 = \sigma \frac{\ln\left(\frac{r_a}{r_i}\right)}{2\pi L}.$$

Die weiteren Korrektionen sind bei den Beobachtungen angegeben.

V. Messungsergebnisse.

a) Beispiele vollständiger Meßreihen.

Die im folgenden mitgeteilten Messungen beziehen sich auf den Draht Nr. 1.

Draht Nr. 1 bestand aus Nickel. Seine Konstanten sind die folgenden:

Drahtdurchmesser	0,03973	cm	gemessen m. Mikroskop und Okularmikrometer.
Innerer Durchmesser des Glasrohres	2,890	„	gemessen Hg-Wägung und Kathetometer.
Länge des Drahtes zwischen den Sonden	24,286	„	gemess. Kathetometer.
Stärke der Glaswand	0,074	„	gemessen Innentaster.
Länge des Drahtes	50	„	
Sondendurchmesser	0,0015	„	
Abstand der Sonden von den Enden je	12,5	„	

Die Messungen beziehen sich auf Luft und Wasserstoff als Gasfüllung und wurden in der Weise ausgeführt, daß der Druck variiert und gleichzeitig die Stromstärke derart eingestellt wurde, daß immer nahezu die gleiche Temperaturdifferenz bestehen blieb. Bei den Messungen mit der Umgebungstemperatur von 0° wurde das Glasgefäß mit Wasser und zerstoßenem Eis angefüllt.

Bei den Messungen mit höherer Außentemperatur wurde das Bad durch eingeleiteten Wasserdampf geheizt.

Auf die Trocknung der Luft wurde besonderer Wert gelegt, indem sie etwa 72 Stunden dicht über P_2O_5 nach Absorption der CO_2 mit KOH stand. Die Konstanz der Wärmeleitfähigkeit war ein Kriterium für ihre Wasserfreiheit.

Als Beispiele für die aufgenommenen Meßreihen sei je eine für Luft und Wasserstoff angegeben.

In den Tabb. 1 und 2 gibt p den Druck in mm Hg, T_0 die Badtemperatur, ΔT den Unterschied der Drahttemperatur bei starkem und schwachem Strom an, R, das Verhältnis der Widerstände in den beiden Brückenzweigen, R^* sind die abgelesenen Widerstände des Drahtes. In jeder Abteilung beziehen sich die Zahlen der ersten Zeile auf die Messung mit schwachem Strom, der in Milliampere angegeben ist, in der zweiten Zeile auf die Messung mit starkem Strom, dessen Wert durch den Kompensationswiderstand R_k am Normalelement gegeben ist.

k^* ist die Wärmeleitfähigkeit, berechnet aus den Beobachtungen, wobei jede Reihe das Mittel aus zwei Reihen mit kommutiertem Strom ist. An k^* sind bereits die Korrektionen für Sondenableitung und Strahlung angebracht und die Werte mittels der von Weber gefundenen Temperaturkoeffizienten auf eine gemeinsame Mitteltemperatur umgerechnet. k ist noch auf den Temperatursprung korrigiert.

Tabelle 1.

Meßreihe 1.

Füllung: atmosphärische Luft, kohlensäurefrei durch Kalilauge, getrocknet über Phosphorpentoxyd. Eisbad.

p	T_0	R_v	R^*	ΔT	R_i	$k^* \cdot 10^4$ $T = 7{,}700°$	$k \cdot 10^4$ $T = 7{,}700°$
458	0,00	100,18345	20,14239	15,234	60 Milliamp.		
458	0,00	100,09763	21,48408		1,24676	2,558	2,558
342	0,00	100,17816	20,14040		60 Milliamp.		
342	0,00	100,09159	21,49237	15,346	1,24637	2,553	2,554
234	0,00	100,17481	20,14287		60 Milliamp.		
234	0,00	100,08378	21,49539	15,364	1,24637	2,550	2,552
126	0,00	100,17676	20,14496		60 Milliamp.		
126	0,00	100,07568	21,49594	15,369	1,24429	2,548	2,551
11	0,00	100,18933	20,14415		60 Milliamp.		
11	0,00	100,07584	21,49777	15,427	1,24866	2,519	2,553

Die Korrektionen für die Reihe 1 sind die folgenden: Die Ableitung durch die Sonden ist 0,43 Promille;

$$C_1 = 0{,}200 \cdot 10^{-4}, \qquad C_2 = 0{,}0155 \cdot 10^{-4};$$

fernerhin ist die Temperatur bezogen auf 7,700° mittels des von Weber gefundenen Temperaturkoeffizienten von 0,00365. Schießlich ist der Temperatursprung berücksichtigt, und sind dabei folgende Werte zugrunde gelegt:

Nach Smoluchowski[1]) ist:

$$\gamma = 171 \cdot 10^{-7}\ \text{cm} \cdot \frac{760}{p};$$

ferner:

$$\frac{\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_i}\right)}{\ln \frac{r_a}{r_i}} = C = 11{,}8;$$

1) M. Smoluchowski, Wied. Ann. 64. S. 129. 1898.

damit schreibt sich (8):

$$k = k^*\left(1 + \frac{15{,}0}{p}10^{-2}\right).$$

(p = Druck in mm Hg).

Mittels dieser Korrektion ist es möglich, die Messungen auf den Temperatursprung zu korrigieren. Die Korrektion wegen der Wandstärke des Glases ist so geringfügig, daß sie zu vernachlässigen ist.

Außer Luft wurde mit der gleichen Apparatur Wasserstoff untersucht.

Reproduzierbare Werte ergaben sich erst, als der Wasserstoff durch ein glühendes Palladiumrohr in die Versuchsanordnung eindiffundierte. Im übrigen gelten für die folgenden Meßreihen die gleichen Bemerkungen wie bei Luft.

Die Korrektionen C_1 und C_2 sind die gleichen wie bei Luft, nur ist die Ableitung durch die Sonden 0,16 Promille, der Einfluß der Dicke der Glaswand 2,2 Promille zu berücksichtigen. Die Temperatur ist mit Hilfe des Weberschen Temperaturkoeffizienten reduziert. Für den Temperatursprung sind nach Smoluchowski[1]) folgende Daten zugrunde gelegt:

$$\gamma_H = 127\,\frac{760}{p}\,10^{-6}\,\text{cm},$$

woraus folgt:

$$k = k^*\left(1 + \frac{114}{p}10^{-2}\right).$$

Tabelle 2.

Meßreihe 6.

Füllung: Wasserstoff durch Palladiumrohr. Eisbad.

p	T_0	ΔT	$k^* \cdot 10^4$	$k \cdot 10^4$
			$T = 7{,}150°$	
15	0,00	14,499	16,56	17,82
44	0,00	14,548	17,34	17,86
119	0,00	14,336	17,64	17,81
222	0,00	14,218	17,71	17,80
301	0,00	14,359	17,77	17,84
445	0,00	14,147	17,79	17,83

Die Bedeutung der Kolumnen ist die gleiche wie bei den früheren Messungen mit Luft als Füllung.

1) M. Smoluchowski, a. a. O.

Weitere Messungen wurden mit einem zweiten Draht von etwa 0,01 cm Durchmesser angestellt (ebenfalls aus Nickel). Die Stromstärke bei der Messung mit schwachem Strom betrug 30 Milliampere. Das Brückenverhältnis war etwa 1 : 10. Die Konstanten sind die gleichen wie früher, außer dem Drahtdurchmesser: 0,01085 cm und dem Sondenabstand, d. h. der Drahtlänge zwischen den Sonden: 24,999 cm.

Bei Füllung des Apparates mit Luft waren die Korrektionen die folgenden: Die Ableitung durch die Sonden beträgt 0,97 Promille. Die Konstante $C_1 = 1{,}14 \cdot 10^{-4}$, $C_2 = 0{,}006 \cdot 10^{-4}$. Die Korrektion wegen des Temperatursprunges ist unter Zugrundelegung der früheren Werte:

$$k = k^* \left(1 + \frac{42{,}9}{p} \cdot 10^{-2}\right).$$

Die Korrektion wegen der Dicke der Glaswand ist zu vernachlässigen.

Bei der Füllung mit Wasserstoff ergaben sich folgende Korrektionen: Die Konstanten C_1 und C_2 sind die gleichen wie bei den Messungen in Luft. Die Ableitung durch die Sonden beträgt 0,36 Promille, der Einfluß der Stärke der Glaswand 1,5 Promille. Für den Temperatursprung ergibt sich als Korrektion unter der Annahme des schon früher verwendeten Wertes:

$$k = k^* \left(1 + \frac{318}{p} \cdot 10^{-2}\right).$$

b) Übersicht über sämtliche Meßreihen.

Die Messungen sind graphisch dargestellt in den Kurventafeln (Fig. 3—6).[1]) Aufgetragen wurden die auf gleiche Mitteltemperatur bezogenen Einzelwerte unter Berücksichtigung aller Korrektionen außer Temperatursprung, in Abhängigkeit von dem Druck und der Temperatur als variablen Parametern (Kurven ohne Fähnchen). Deutlich ist bei den Beobachtungen mit Luft in den Gebieten höheren Druckes der Einfluß der Konvektion zu erkennen, der eine Vergrößerung der Wärmeleitfähigkeit vortäuscht.

Die Konvektion wird stärker mit wachsender Temperatur-

1) Anm. b. d. Korr.: Infolge eines nachträglich bemerkten Fehlers bei der Berechnung der Sondenkorrektion sind bei den Figg. 3—10 die Ordinatenmaßstäbe um einige Promille unrichtig. Die relative Lage der Kurvenpunkte und der Kurven zueinander wird dadurch nicht beeinflußt.

differenz ΔT zwischen Draht und Umgebung, daher das verschieden frühe Einsetzen des Konvektionsanstieges bei den verschiedenen Kurven.

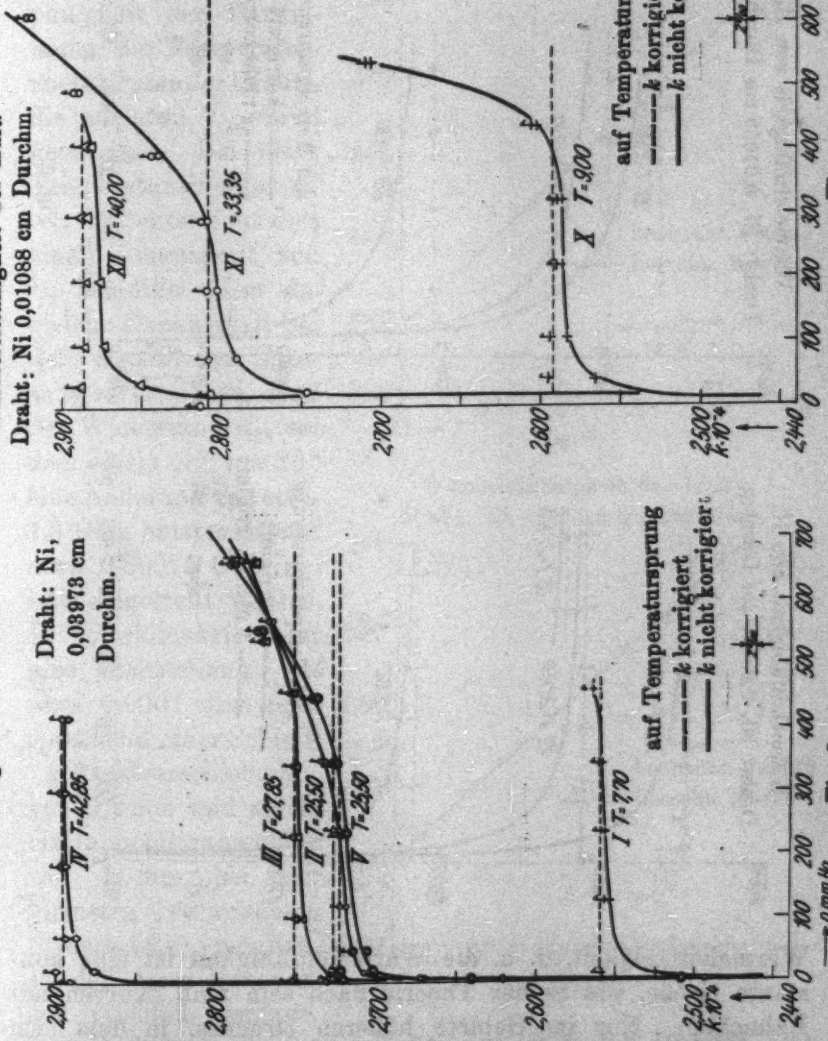


Fig. 4.

Fig. 3.

Weiterhin bestehen die Kurven aus einem nahezu wagrechten Stück, demjenigen Druckgebiet, bei dem die Konvektion ohne Einfluß, der Temperatursprung nur geringen Einfluß

besitzt. In den Gebieten niederen Druckes tritt dann infolge des Temperatursprunges eine Verkleinerung des Wärmeleitvermögens ein. Korrigiert man die Beobachtungen auf den Temperatursprung, so erhält man die wagrechten Linien der

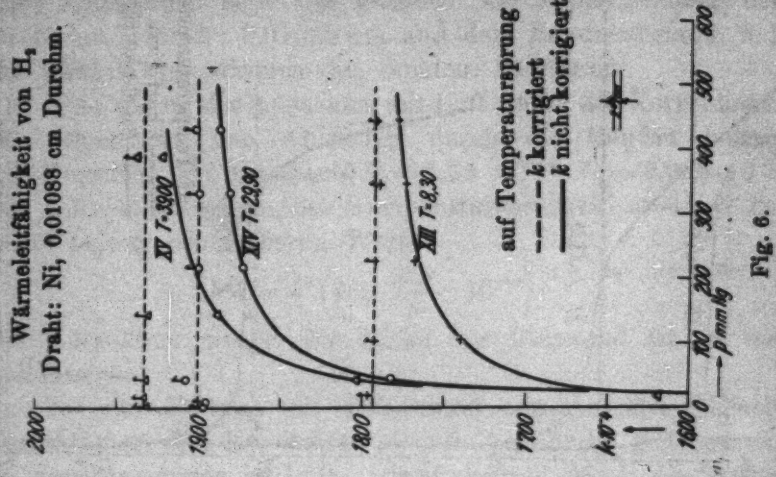


Fig. 6.

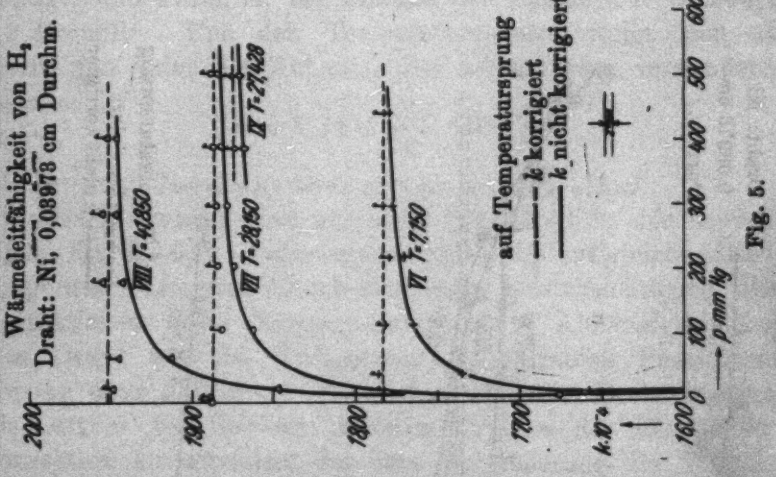


Fig. 5.

Wärmeleitfähigkeit, d. h. die Wärmeleitfähigkeit ist eine konstante Größe, wie es der Theorie nach sein muß (Kurven mit Fähnchen). Nur im Gebiete höheren Druckes, in dem sich der Einfluß der Konvektion bemerkbar macht, sind die Kurven unbrauchbar, da eine Korrektion hinsichtlich der Konvektion anzubringen unmöglich ist.

c) Genauigkeitsbetrachtung.

Die Genauigkeit der Messung hängt im wesentlichen ab von der Genauigkeit, mit der die Temperaturdifferenz ΔT bestimmt werden kann, diese ist wiederum bestimmt durch die Genauigkeit der Bestimmung der Temperaturkoeffizienten der Drähte, die auf etwa $^1/_{100}$ Grad genau ist. Bei einer Temperaturdifferenz ΔT von 20° entspricht dies einer Genauigkeit von $^1/_2$ Promille. Um die gleiche Genauigkeit bei der eigentlichen Messung zu erreichen, muß der Widerstand R_1, bei dem einem ΔT von 20° eine Änderung von etwa 1,8 Ohm entspricht, auf etwa 0,00075 Ohm genau eingestellt werden. In Wirklichkeit war eine Einstellung auf etwa 0,0001 Ohm (entsprechend einer Schleifkontaktverschiebung von 0,2 mm und einem Galvanometerausschlag von 1 mm bei der kleinsten verwendeten Stromstärke) möglich, so daß diese Genauigkeit reichlich genügte.

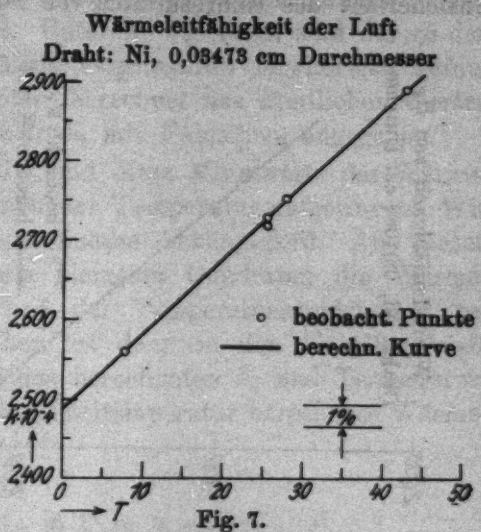


Fig. 7.

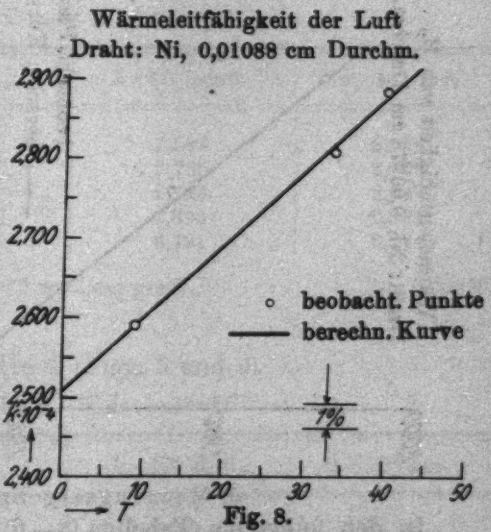


Fig. 8.

Die Drahtlänge konnte auf 0,2 mm, d. h. 0,3 Promille, bestimmt werden. Ein Fehler wegen des Durchmessers des Glasrohres und Drahtes bleibt, selbst mit 5 Promille an-

genommen unter 1 Promille, da in die Rechnung der natürliche Logarithmus des Verhältnisses eingeht.[1]) Insgesamt ergibt sich hieraus bei Berücksichtigung der Sondenkorrektion eine Unsicherheit des Endresultates von höchstens 3 Promille.

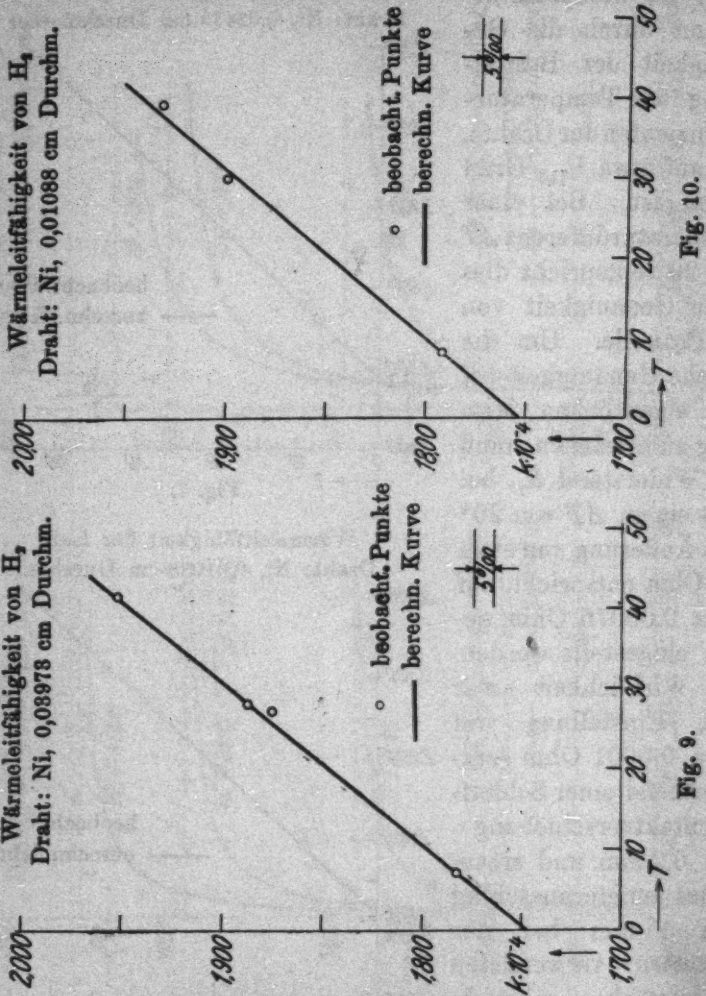


Fig. 10.

Fig. 9.

d) Messungsergebnisse.

In den folgenden Tabellen (3—6) sind die Ergebnisse der Messungen der Wärmeleitfähigkeiten für Luft und Wasserstoff

1) Bei dem dünnen Draht, dessen Durchmesser mit dem vorhandenen Mikroskop nur auf etwa 8 Promille genau gemessen werden konnte, ist die Unsicherheit etwas größer, nämlich etwa 1,5 Promille.

zusammengestellt. In der 1. Spalte sind die Nummern der Meßreihen, in der 2. Spalte unter T die Mitteltemperaturen angegeben, auf die sämtliche Beobachtungen einer Reihe mittels des bekannten Weberschen Temperaturkoeffizienten bezogen sind, angegeben. Unter $k \cdot 10^4$ beob. sind die zu den unter T verzeichneten Mitteltemperaturen zugehörigen gefundenen Wärmeleitfähigkeiten, berechnet aus sämtlichen Werten der Kurve (korrigierte Kurven mit Fähnchen) angegeben.

In den Kurven 7—10 sind diese Mittelwerte der Wärmeleitfähigkeit als Funktionen der Temperatur aufgetragen. Wie ersichtlich, ergibt sich eine lineare Abhängigkeit. Aus diesen Werten ist weiter mittels kleinsten Quadraten die Wärmeleitfähigkeit k_0 bei 0^0 und der Temperaturkoeffizient β berechnet. Unter $k \cdot 10^4$ ber. ist dann in den Tabellen 3—6, die rückwärts mit Hilfe des berechneten k_0 und Temperaturkoeffizienten β für dieselbe Mitteltemperatur berechnete Wärmeleitfähigkeit eingetragen.

Tabelle 3 (Figg. 3 und 7).

Draht 1. Luft.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
1	7,70	2,554	2,552
2	25,50	2,730	2,724
3	27,85	2,744	2,747
4	42,85	2,895	2,891
5	25,50	2,721	2,724

$k_0 = 2{,}477 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}005 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad. $\beta = 0{,}00390$.

Tabelle 4 (Figg. 5 und 9).

Draht 1. Wasserstoff.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
6	7,15	17,83	17,86
7	28,15	18,86	18,85
8	41,85	19,51	19,48
9	27,43	18,75	18,81

$k_0 = 17{,}52 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}05 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad. $\beta = 0{,}00267$.

Tabelle 5 (Figg. 4 und 8).
Draht 2. Luft.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
10	9,00	2,536	2,535
11	33,35	2,775	2,775
12	40,00	2,840	2,839

$k_0 = 2{,}447 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}002 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad. $\beta = 0{,}00400$.

Tabelle 6 (Figg. 6 und 10).
Draht 2. Wasserstoff.

Reihe	T	$k \cdot 10^4$ beob.	$k \cdot 10^4$ ber.
13	8,30	17,88	17,91
14	29,90	18,98	18,91
15	39,00	19,28	19,33

$k_0 = 17{,}52 \cdot 10^{-4} \pm 0{,}07 \cdot 10^{-4}$ watt/cm grad. $\beta = 0{,}00265$.

e) Diskussion der Ergebnisse.

Ein Vergleich der gefundenen Werte der Wärmeleitfähigkeiten der Luft bei dem dicken Draht 1 und dem dünnen Draht 2 zeigt, daß die Drahtstärke auf die gemessene Wärmeleitfähigkeit einen zwar sehr geringen, aber bei Luft merklich über die Meßfehler hinausgehenden Einfluß von etwa 1% hat. Vergleicht man die Ergebnisse mit den Weberschen Werten, so findet man bei Wasserstoff gute Übereinstimmung, während sich bei der Wärmeleitfähigkeit der Luft eine größere Differenz von einigen Prozent ergibt. Beide Unterschiede bedürfen noch der Aufklärung. Sie weisen vielleicht darauf hin, daß die Störungen durch Konvektion bei dieser Methode sich doch nicht ganz restlos vermeiden lassen, wenn auch der Verlauf der Kurven Fig. 3—6 gegen diese Möglichkeit zu sprechen scheint.

Fernerhin wurden die von Smoluchowski gefundenen Temperatursprungskoeffizienten bestätigt, da mittels derselben die Beobachtungen reduziert werden konnten. Die von Weber gefundenen Temperatursprungskoeffizienten dagegen ergaben sich als eine Kleinigkeit zu groß. Im folgenden stelle ich die von Weber und mir gemessenen Werte der Wärmeleitfähigkeiten und ihrer Temperaturkoeffizienten gegenüber.

	Dicker Draht	dünner Draht
Luft (kohlensäurefrei):		
Weber	$2{,}379 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . .	$2{,}477 \cdot 10^{-4}$	$2{,}447 \cdot 10^{-4}$
Wasserstoff:		
Weber	$17{,}44 \cdot 10^{-4}$	—
Schneider . .	$17{,}52 \cdot 10^{-4}$	$17{,}52 \cdot 10^{-4}$

Für die Temperaturkoeffizienten wurde gefunden:

	Dicker Draht	dünner Draht
Luft (kohlensäurefrei):		
Weber	0,00365	—
Schneider . .	0,00390	0,00400
Wasserstoff:		
Weber	0,00280	—
Schneider . .	0,00267	0,00265

VI. Zusammenfassung.

1. Nach der Schleiermacherschen bzw. Weberschen Methode wurde die Wärmeleitfähigkeit von Luft und Wasserstoff und ihre Temperaturkoeffizienten bestimmt. Die Methode wurde durch Anwendung dünner Sonden verfeinert.

2. Die Beobachtungen und Messungen wurden derart vorgenommen, daß der Druck des Gases, die Temperaturdifferenzen zwischen Draht und Umgebung und die Umgebungstemperatur selbst variiert wurden.

3. Der Drahtdurchmesser wurde variiert, um einen etwaigen Einfluß auf die Wärmeleitfähigkeit festzustellen; der gefundene Einfluß war bei Wasserstoff Null, bei Luft etwa 1 Proz.

4. Die von Weber gefundene Wärmeleitfähigkeit für Wasserstoff und sein Temperaturkoeffizient wurde bestätigt. Die Wärmeleitfähigkeit der Luft und der Temperaturkoeffizient wurden etwas größer (etwa 4 Proz.) gefunden als die von Weber ermittelten Werte.

Die vorliegende Arbeit ist am physikalischen Institut der Universität *Jena* ausgeführt worden. Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Geheimrat Prof. Dr. M. Wien für sein freundliches Interesse an der Arbeit, sowie Herrn Prof. Dr. Busch für die Anregung zu dieser Aufgabe und seine dauernde freundliche Unterstützung und Förderung derselben herzlichst zu danken.

(Eingegangen 23. Dezember 1925.)

2. *Lichtzerstreuung infolge der molekularen Rauhigkeit der Trennungsfläche zweier durchsichtiger Medien*[1]; *von Richard Gans.*

Vor kurzem habe ich die Lichtzerstreuung an der molekular rauhen Oberfläche einer vollkommen reflektierenden Flüssigkeit behandelt.[2]) Jetzt soll das gleiche, aber mathematisch wesentlich schwierigere Problem für die Grenzfläche zweier beliebiger Medien gelöst werden. Nehmen wir die optischen Dielektrizitätskonstanten speziell als reelle Größen an, so handelt es sich um durchsichtige Körper. Lassen wir die Dielektrizitätskonstante des einen Mediums unendlich groß werden, so wird dieses Medium vollkommen reflektierend, wir kommen damit also auf das früher behandelte Problem zurück, welches als Spezialfall unserer jetzigen Aufgabe erscheint.

§ 1. Formulierung des optischen Problems.

Die Grenzfläche der beiden Medien sei gegeben durch

$$z = \zeta, \tag{1}$$

wo sowohl $\zeta = \zeta(x, y)$ im Vergleich zur Wellenlänge, als auch $\partial\zeta/\partial x$ und $\partial\zeta/\partial y$ so klein seien, daß die Quadrate und Produkte dieser Größen vernachlässigt werden können.

In einem Punkte der rauhen Oberfläche (1) konstruieren wir die Tangentialebene, welche die x, z-Ebene in der Geraden s, die y, z-Ebene in der Geraden t schneiden möge, während die nach der Seite der positiven z gerichtete Normale n heiße. Dann gilt für die Richtungscosinus das Schema

1) Ein Teil dieser Arbeit bildet die Doktordissertation des Herrn A. de Cesare in La Plata.

2) R. Gans, Ann. Phys. 74. S. 231. 1924.

(2)
$$\begin{array}{c|ccc} & x & y & z \\ \hline s & 1 & 0 & \partial\zeta/\partial x \\ t & 0 & 1 & \partial\zeta/\partial y \\ n & -\frac{\partial\zeta}{\partial x} & -\frac{\partial\zeta}{\partial y} & 1 \end{array}$$

Nun lassen wir eine ebene Welle auf die Grenzfläche fallen. Diese wird zum Teil regulär, zum Teil wegen der Rauhigkeit diffus reflektiert und gebrochen.

Die Komponenten des elektromagnetischen Feldes $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ drücken sich nach (2) folgendermaßen aus.

(3)
$$\begin{cases} \mathfrak{E}_s = \mathfrak{E}_x + \mathfrak{E}_z \frac{\partial\zeta}{\partial x}; & \mathfrak{H}_s = \mathfrak{H}_x + \mathfrak{H}_z \frac{\partial\zeta}{\partial x} \\ \mathfrak{E}_t = \mathfrak{E}_y + \mathfrak{E}_z \frac{\partial\zeta}{\partial y}; & \mathfrak{H}_t = \mathfrak{H}_y + \mathfrak{H}_z \frac{\partial\zeta}{\partial y}. \end{cases}$$

Nun zerlegen wir das Gesamtfeld in zwei Summanden

(4)
$$\begin{cases} \mathfrak{E} = \mathfrak{E}_1 + \mathfrak{E}_2 \\ \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_1 + \mathfrak{H}_2 \end{cases}$$

derart, daß $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ das elektromagnetische Feld bedeutet, wenn die Grenzfläche der beiden Medien eben wäre (d. h. $z = \zeta = 0$), und $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{H}_2$ das durch die Rauhigkeit hervorgerufene Störungsfeld darstellt.

$\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{H}_1$ berechnet sich aus den Elementen der elektromagnetischen Lichttheorie und ist als bekannt anzusehen.

Wir nennen das Feld $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{H}_1$ für $z > 0$ einfach $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{H}_1$, dagegen für $z < 0$ $\mathfrak{E}_1'$, $\mathfrak{H}_1'$. Damit $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{H}_1$ und $\mathfrak{E}_1'$, $\mathfrak{H}_1'$ für $z = 0$ einen Sinn haben, sollen für $\zeta > 0$ $\mathfrak{E}_1'$, $\mathfrak{H}_1'$ und für $\zeta < 0$ $\mathfrak{E}_1$, $\mathfrak{H}_1$ die analytischen Fortsetzungen der betreffenden Funktionen bedeuten. Dann sind die Grenzbedingungen für $z = \zeta$ nach (3)

(5)
$$\begin{cases} \mathfrak{E}_{1x} + \mathfrak{E}_{2x} + \mathfrak{E}_{1z} \frac{\partial\zeta}{\partial x} = \mathfrak{E}_{1x}' + \mathfrak{E}_{2x}' + \mathfrak{E}_{1z}' \frac{\partial\zeta}{\partial x} \\ \mathfrak{E}_{1y} + \mathfrak{E}_{2y} + \mathfrak{E}_{1z} \frac{\partial\zeta}{\partial y} = \mathfrak{E}_{1y}' + \mathfrak{E}_{2y}' + \mathfrak{E}_{1z}' \frac{\partial\zeta}{\partial y} \\ \mathfrak{H}_{1x} + \mathfrak{H}_{2x} + \mathfrak{H}_{1z} \frac{\partial\zeta}{\partial y} = \mathfrak{H}_{1x}' + \mathfrak{H}_{2x}' + \mathfrak{H}_{1z}' \frac{\partial\zeta}{\partial x} \\ \mathfrak{H}_{1y} + \mathfrak{H}_{2y} + \mathfrak{H}_{1z} \frac{\partial\zeta}{\partial y} = \mathfrak{H}_{1y}' + \mathfrak{H}_{2y}' + \mathfrak{H}_{1z}' \frac{\partial\zeta}{\partial y}. \end{cases}$$

Hier ist bereits berücksichtigt, daß $\mathfrak{E}_2$, $\mathfrak{H}_2$, $\mathfrak{E}_2'$, $\mathfrak{H}_2'$ unendlich klein sind, so daß ihre Produkte mit $\partial\zeta/\partial x$ und $\partial\zeta/\partial y$ vernachlässigt werden können.

Entwickelt man diese für $z = \zeta$ gültigen Größen nach der Taylorschen Reihe und behält nur die erste Potenz von ζ bei, so gilt für $z = 0$, wenn man bedenkt, daß dort

$$\mathfrak{E}_{1x} = \mathfrak{E}'_{1x};\ \mathfrak{E}_{1y} = \mathfrak{E}'_{1y};\ \mathfrak{H}_{1x} = \mathfrak{H}'_{1x};\ \mathfrak{H}_{1y} = \mathfrak{H}'_{1y},$$

$$(6)\quad \begin{cases} \dfrac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{E}_{2x} + \mathfrak{E}_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial x} = \dfrac{\partial \mathfrak{E}'_{1x}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{E}'_{2x} + \mathfrak{E}'_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \dfrac{\partial \mathfrak{E}_{1y}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{E}_{2y} + \mathfrak{E}_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial y} = \dfrac{\partial \mathfrak{E}'_{1y}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{E}'_{2y} + \mathfrak{E}'_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial y} \\ \dfrac{\partial \mathfrak{H}_{1x}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{H}_{2x} + \mathfrak{H}_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial x} = \dfrac{\partial \mathfrak{H}'_{1x}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{H}'_{2x} + \mathfrak{H}'_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial x} \\ \dfrac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{H}_{2y} + \mathfrak{H}_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial y} = \dfrac{\partial \mathfrak{H}'_{1y}}{\partial z}\zeta + \mathfrak{H}'_{2y} + \mathfrak{H}'_{1z}\dfrac{\partial \zeta}{\partial y}. \end{cases}$$

Diese Gleichungen geben die Unstetigkeiten von $\mathfrak{E}_{2x}$, $\mathfrak{E}_{2y}$, $\mathfrak{H}_{2x}$, $\mathfrak{H}_{2y}$ für $z = 0$. Wir formen sie folgendermaßen um.

Nach den Maxwellschen Gleichungen ist

$$\frac{\partial \mathfrak{E}x}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{E}z}{\partial x} - \frac{1}{c}\frac{\partial \mathfrak{H}y}{\partial t},$$

also

$$\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z} - \frac{\partial \mathfrak{E}'_{1x}}{\partial z} = \frac{\partial \mathfrak{E}_{1z}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{E}'_{1z}}{\partial x} - \frac{1}{c}\left(\frac{\partial \mathfrak{H}_{1y}}{\partial t} - \frac{\partial \mathfrak{H}'_{1y}}{\partial t}\right);$$

und da für $z = 0$:

$$\varepsilon' \mathfrak{E}'_{1z} = \varepsilon \mathfrak{E}_{1z};\ \mathfrak{H}'_{1y} = \mathfrak{H}_{1y},$$

so wird

$$\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z}\right|_-^+ = \frac{\varepsilon' - \varepsilon}{\varepsilon'}\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1z}}{\partial z}\right|^+.$$

Hier bedeutet $\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z}\right|_-^+$ die Unstetigkeit von $\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial z}$ für $z = 0$ und $\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1z}}{\partial x}\right|^+$ den Wert von $\frac{\partial \mathfrak{E}_{1z}}{\partial x}$ am oberen (positiven) Rande. Analog lassen sich die übrigen Unstetigkeiten in den Gleichungen (6) ausdrücken, und man erhält

$$
(7)\quad \begin{cases}
\left|\mathfrak{E}_{2x}\right|_-^+ = \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1z}}{\partial x}\right|^+\cdot\zeta + \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\left|\mathfrak{E}_{1z}\right|^+\frac{\partial\zeta}{\partial x} \\
\qquad = \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{E}_{1z}^+\cdot\zeta) = g_1(x,y) \\
\left|\mathfrak{E}_{2y}\right|_-^+ = \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1y}}{\partial y}\right|^+\cdot\zeta + \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\left|\mathfrak{E}_{1z}\right|^+\frac{\partial\zeta}{\partial y} \\
\qquad = \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{E}_{1z}^+\cdot\zeta) = g_2(x,y) \\
\left|\mathfrak{H}_{2x}\right|_-^+ = -\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{c}\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1y}}{\partial t}\right|^+\cdot\zeta = \\
\qquad -\sqrt{\varepsilon}\,\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon}\,ik\left|\mathfrak{E}_{1y}\right|^+\cdot\zeta = \sqrt{\varepsilon}\,g_3(x,y) \\
\left|\mathfrak{H}_{2y}\right|_-^+ = +\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{c}\left|\frac{\partial \mathfrak{E}_{1x}}{\partial t}\right|^+\cdot\zeta = \\
\qquad +\sqrt{\varepsilon}\,\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon}\,ik\left|\mathfrak{E}_{1x}\right|^+\cdot\zeta = \sqrt{\varepsilon}\,g_4(x,y).
\end{cases}
$$

Hier ist

$$k = \frac{\omega}{v} = \frac{\omega\sqrt{\varepsilon}}{c},$$

wo ω die zyklische Frequenz bedeutet.

Unterdrücken wir den Index 2, so gehorcht das Störungsfeld also den Bedingungen

$$
(8)\quad \begin{cases}
\text{für } z>0\text{: } c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} = \varepsilon\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t}; & -c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t} \\
\text{für } z<0\text{: } c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} = \varepsilon'\frac{\partial\mathfrak{E}}{\partial t}; & -c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t}
\end{cases}
$$

$$
(9)\quad \begin{cases}
\text{für } z=0\text{: } \left|\mathfrak{E}_x\right|_-^+ = g_1(x,y); & \left|\mathfrak{H}_x\right|_-^+ = \sqrt{\varepsilon}\,g_3(x,y) \\
\qquad\qquad \left|\mathfrak{E}_y\right|_-^+ = g_2(x,y); & \left|\mathfrak{H}_y\right|_-^+ = \sqrt{\varepsilon}\,g_4(x,y),
\end{cases}
$$

wo die g die folgenden bekannten Funktionen von x und y sind.

$$
(10)\quad \begin{cases}
g_1 = \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{E}_{1z}^+\cdot\zeta); & g_3 = -\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon}ik(\mathfrak{E}_{1y}^+\cdot\zeta) \\
g_2 = \frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon'}\frac{\partial}{\partial y}(\mathfrak{E}_{1z}^+\cdot\zeta); & g_4 = +\frac{\varepsilon-\varepsilon'}{\varepsilon}ik(\mathfrak{E}_{1x}^+\cdot\zeta).
\end{cases}
$$

§ 2. Eindeutigkeitsbeweis.

Den Eindeutigkeitsbeweis führen wir, wie in der früheren Veröffentlichung[1]), indem wir beiden Medien eine, wenn auch

1) R. Gans, a. a. O. S. 234.

sehr geringe, Absorption (d. h. elektrische Leitfähigkeit $\varkappa$) zuschreiben. Wir nehmen also zwei verschiedene periodische Lösungen der Gleichungen (8) und (9) an, die im Unendlichen stärker als $1/r$ verschwinden und deren Differenzenfeld wir mit e, h bezeichnen. Dann gilt

für $z > 0$:

$$(11)\qquad \begin{cases} c\,\mathrm{rot}\,h = \varepsilon \dfrac{\partial e}{\partial t} + 4\pi\varkappa e \\ -c\,\mathrm{rot}\,e = \dfrac{\partial h}{\partial t}\,, \end{cases}$$

für $z < 0$:

$$(12)\qquad \begin{cases} c\,\mathrm{rot}\,h = \varepsilon' \dfrac{\partial e}{\partial t} + 4\pi\varkappa' e \\ -c\,\mathrm{rot}\,e = \dfrac{\partial h}{\partial t}\,, \end{cases}$$

für $z = 0$:

$$(13)\qquad |e_x|_-^+ = |e_y|_-^+ = |h_x|_-^+ = |h_y|_-^+ = 0\,.$$

Der Energiesatz liefert

$$(14)\qquad \frac{\partial W}{\partial t} + \varkappa \int\limits_+ e^2\,d\tau + \varkappa' \int\limits_- e^2\,d\tau = \int s_n\,d\sigma\,.$$

Hier bedeutet W die dem Differenzfeld entsprechende elektromagnetische Energie, die beiden Raumintegrale links erstrecken sich über den positiven bzw. negativen Halbraum, das Oberflächenintegral rechts über eine unendlich große Kugel sowie über die beiden Ränder der Ebene $z = 0$. Dieses letzte Integral ist also

$$\iint dx\,dy\,\{(e_y^-\,h_x^- - e_x^-\,h_y^-) - (e_y^+\,h_x^+ - e_x^+\,h_y^+)\}.$$

Die rechte Seite verschwindet also wegen des Verhaltens im Unendlichen und wegen der Bedingungen (13), somit gelten die Schlüsse der vorigen Arbeit, d. h. $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$ sind durch (8) und (9) eindeutig bestimmt.

§ 3. Die Integration.

Wir behandeln zunächst das speziellere Problem, daß die Unstetigkeiten für $z = 0$ die Werte haben

$$(15)\qquad \begin{cases} |\mathfrak{E}_x|_-^+ = g_1(\lambda,\mu)e^{-ik(\alpha x+\beta y)}; & |\mathfrak{H}_x|_-^+ = \sqrt{\varepsilon}\,g_3(\lambda,\mu)\,e^{-ik(\alpha x+\beta y)}; \\ |\mathfrak{E}_y|_-^+ = g_2(\lambda,\mu)e^{-ik(\alpha x+\beta y)}; & |\mathfrak{H}_y|_-^+ = \sqrt{\varepsilon}\,g_4(\lambda,\mu)\,e^{-ik(\alpha x+\beta y)}. \end{cases}$$

Hier sind die g von x und y unabhängig und nur von zwei als konstant zu betrachtenden Parametern λ und μ abhängig. Die Abhängigkeit von x und y in (15) ist also wesentlich einfacher als die ganz allgemeine in (9) bzw. (10).

Setzen wir

$$\alpha = \sin\vartheta\cos\varphi; \quad \beta = \sin\vartheta\sin\varphi; \quad \gamma = \cos\vartheta, \tag{16}$$

so daß also

$$\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2 = 1 \tag{16'}$$

ist, und führen wir eine Koordinatentransformation durch das Schema[1]) ein

(17)

	x	y	z
ξ	$\sin\varphi$	$-\cos\varphi$	0
η	$\cos\vartheta\cos\varphi$	$\cos\vartheta\sin\varphi$	$-\sin\vartheta$
ζ	$\sin\vartheta\cos\varphi$	$\sin\vartheta\sin\varphi$	$\cos\vartheta$

,

so sind folgende ebene linear polarisierte Wellen partikulare Lösungen der Maxwellschen Gleichungen (8) im ersten Medium

$$\begin{cases} \mathfrak{E}_\xi = a\,e^{-ik\zeta}, & \mathfrak{H}_\xi = -b\sqrt{\varepsilon}\,e^{-ik\zeta}, \\ \mathfrak{E}_\eta = b\,e^{-ik\zeta}, & \mathfrak{H}_\eta = a\sqrt{\varepsilon}\,e^{-ik\zeta}, \\ \mathfrak{E}_\zeta = 0, & \mathfrak{H}_\zeta = 0, \end{cases} \tag{18}$$

die sich mittels des Schemas (17) schreiben

$$z > 0: \begin{cases} \mathfrak{E}_x = (a\sin\varphi + b\cos\vartheta\cos\varphi)\,e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)}, \\ \mathfrak{E}_y = (-a\cos\varphi + b\cos\vartheta\sin\varphi)\,e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)}, \\ \mathfrak{H}_x = \sqrt{\varepsilon}(a\cos\vartheta\cos\varphi - b\sin\varphi)\,e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)}, \\ \mathfrak{H}_y = \sqrt{\varepsilon}(a\cos\vartheta\sin\varphi + b\cos\varphi)\,e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)}. \end{cases} \tag{19}$$

Ganz analog genügen den Gleichungen (8)

$$z < 0: \begin{cases} \mathfrak{E}_x' = (a'\sin\varphi - b'\cos\vartheta'\cos\varphi)\,e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)}, \\ \mathfrak{E}_y' = (-a'\cos\varphi - b'\cos\vartheta'\sin\varphi)\,e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)}, \\ \mathfrak{H}_x' = \sqrt{\varepsilon'}(-a'\cos\vartheta'\cos\varphi - b'\sin\varphi)\,e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)}, \\ \mathfrak{H}_y' = \sqrt{\varepsilon'}(-a'\cos\vartheta'\sin\varphi + b'\cos\varphi)\,e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)}. \end{cases} \tag{20}$$

Hier ist

$$\alpha' = \sin\vartheta'\cos\varphi; \qquad \beta' = \sin\vartheta'\sin\varphi; \qquad \gamma' = \cos\vartheta',$$

1) Man wird die Koordinate ζ nicht mit der durch Gleichung (1) eingeführten z-Koordinate der rauhen Grenzfläche verwechseln.

und damit die Grenzbedingungen (15) befriedigt werden können, muß

$$\alpha k = \alpha' k'; \qquad \beta k = \beta' k' \tag{21}$$

sein. Das haben wir in (20) schon zum Teil dadurch berücksichtigt, daß wir $\varphi' = \varphi$ gesetzt haben.

Die Grenzbedingungen (15) ergeben, wenn wir den relativen Brechungsexponenten n des zweiten Mediums bezüglich des ersten durch

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}} \tag{21'}$$

einführen,

$$\begin{cases} a = \dfrac{g_3 \cos\varphi + g_4 \sin\varphi + n \cos\vartheta' (g_1 \sin\varphi - g_2 \cos\varphi)}{\cos\vartheta + n \cos\vartheta'}, \\ a' = \dfrac{g_3 \cos\varphi + g_4 \sin\varphi - \cos\vartheta (g_1 \sin\varphi - g_2 \cos\varphi)}{\cos\vartheta + n \cos\vartheta'}, \\ b = \dfrac{n (g_1 \cos\varphi + g_2 \sin\varphi) - \cos\vartheta' (g_3 \sin\varphi - g_4 \cos\varphi)}{n \cos\vartheta + \cos\vartheta'}, \\ b' = \dfrac{g_1 \cos\varphi + g_2 \sin\varphi + \cos\vartheta (g_3 \sin\varphi - g_4 \cos\varphi)}{n \cos\vartheta + \cos\vartheta'}. \end{cases} \tag{22}$$

Wir bemerken noch, daß die Gleichungen (19), (20) und (22) auch dann den Maxwellschen Gleichungen und den Grenzbedingungen (15) genügen, wenn ϑ und ϑ' komplexe Werte haben, was später von Interesse sein wird.

Jetzt kehren wir zu unserm eigentlichen Problem, d. h. zu den Grenzbedingungen (9) zurück. Wir entwickeln $g_i(x, y)$ nach dem Fourierschen Theorem und erhalten

$$g_i(x, y) = \frac{1}{4\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, d\beta\, e^{-i(\alpha x + \beta y)} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_i(\lambda, \mu)\, e^{i(\alpha\lambda + \beta\mu)}\, d\lambda\, d\mu.$$

Führen wir anstatt α und β die neuen Variabeln $k\alpha$ und $k\beta$ ein, so wird

$$\begin{cases} g_i(x, y) = \dfrac{k^2}{4\pi^2} \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} d\alpha\, d\beta\, e^{-ik(\alpha x + \beta y)} \\ \qquad \displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} g_i(\lambda, \mu)\, e^{ik(\alpha\lambda + \beta\mu)}\, d\lambda\, d\mu \quad (i = 1, 2, 3, 4). \end{cases} \tag{23}$$

Definieren wir nun die Größen

$$(24)\quad G_i = \frac{k^2}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} g_i(\lambda,\mu)\, e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\, d\lambda\, d\mu \quad (i=1,2,3,4)$$

und dementsprechend

$$(25)\quad \begin{cases} A = \dfrac{k^2}{2\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} a\, e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\, d\lambda\, d\mu, \\ A' = \dfrac{k^2}{2\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} a'\, e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\, d\lambda\, d\mu, \\ B = \dfrac{k^2}{2\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} b\, e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\, d\lambda\, d\mu, \\ B' = \dfrac{k^2}{2\pi}\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} b'\, e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\, d\lambda\, d\mu, \end{cases}$$

so daß nach (22) wird

$$(26)\quad \begin{cases} A = \dfrac{G_3\cos\varphi + G_4\sin\varphi + n\cos\vartheta'\,(G_1\sin\varphi - G_2\cos\varphi)}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}, \\ A' = \dfrac{G_3\cos\varphi + G_4\sin\varphi - \cos\vartheta\,(G_1\sin\varphi - G_2\cos\varphi)}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}, \\ B = \dfrac{n\,(G_1\cos\varphi + G_2\sin\varphi) - \cos\vartheta'\,(G_3\sin\varphi - G_4\cos\varphi)}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}, \\ B' = \dfrac{G_1\cos\varphi + G_2\sin\varphi + \cos\vartheta\,(G_3\sin\varphi - G_4\cos\varphi)}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}, \end{cases}$$

so ergibt die Methode der partikularen Integrale, daß nach (19) und (20)

$$(27)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = (A\sin\varphi + B\cos\vartheta\cos\varphi)\, e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)} \text{ usw.} \\ \mathfrak{E}_x' = (A'\sin\varphi - B'\cos\vartheta'\cos\varphi)\, e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)} \text{ usw.} \end{cases}$$

Lösungen der Maxwellschen Gleichungen in den beiden Medien sind, die den Grenzbedingungen genügen

$$\text{für } z=0: \quad |\mathfrak{E}_x|_-^+ = G_1\, e^{-ik(\alpha x+\beta y)} \text{ usw.}$$

Vergleichen wir diese mit den eigentlichen Grenzbedingungen (23), so folgt aus (27), wiederum auf Grund der Methode der partikularen Integrale, daß

$$(28)\qquad z>0:\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_1\, e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)}\frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma}, \\ \mathfrak{E}_y = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_2\, e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)}\frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma}, \\ \mathfrak{E}_z = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_3\, e^{-ik(\alpha x+\beta y+\gamma z)}\frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma}, \end{cases}$$

$$(28')\qquad z<0:\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x' = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_1'\, e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)}\frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma'}, \\ \mathfrak{E}_y' = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_2'\, e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)}\frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma'}, \\ \mathfrak{E}_z' = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_3'\, e^{-ik'(\alpha' x+\beta' y-\gamma' z)}\frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma'} \end{cases}$$

die von uns gesuchten Feldstärken sind, wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(29)\qquad \begin{cases} A\sin\varphi + B\cos\vartheta\cos\varphi = \frac{\mathfrak{f}_1}{\gamma}; \\ -A\cos\varphi + B\cos\vartheta\sin\varphi = \frac{\mathfrak{f}_2}{\gamma}; \\ A'\sin\varphi - B'\cos\vartheta'\cos\varphi = \frac{\mathfrak{f}_1'}{\gamma'}; \\ -A'\cos\varphi - B'\cos\vartheta'\sin\varphi = \frac{\mathfrak{f}_2'}{\gamma'}; \end{cases}$$

$\mathfrak{E}_z$ folgt aus der Gleichung $\operatorname{div}\mathfrak{E}=0$ und die magnetische Feldstärke aus

$$-c\operatorname{rot}\mathfrak{E} = \frac{\partial\mathfrak{H}}{\partial t}$$

oder

$$\mathfrak{H} = \frac{i\sqrt{\varepsilon}}{k}\operatorname{rot}\mathfrak{E} \quad\text{und}\quad \mathfrak{H}' = \frac{i\sqrt{\varepsilon'}}{k'}\operatorname{rot}\mathfrak{E}'.$$

$\mathfrak{f}_3$ ist also nicht unabhängig von $\mathfrak{f}_1$ und $\mathfrak{f}_2$, sondern aus $\operatorname{div}\mathfrak{E}=0$ und (28) ergibt sich

$$(30)\qquad \begin{cases} \alpha\mathfrak{f}_1 + \beta\mathfrak{f}_2 + \gamma\mathfrak{f}_3 = 0, \\ \alpha'\mathfrak{f}_1' + \beta'\mathfrak{f}_2' - \gamma'\mathfrak{f}_3' = 0. \end{cases}$$

Nach (21) und (21′) kann man (28′) auch in der Form schreiben

$$(28'') \qquad \mathfrak{E}_x' = \frac{n^2}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}_1' \, e^{-ik(\alpha' x + \beta' y - \gamma' z)} \frac{d\alpha' \, d\beta'}{\gamma'} \quad \text{usw.}$$

Da α und β von $-\infty$ bis $+\infty$ laufen, kann ϑ sich nach (16) nicht auf reelle Werte beschränken, sondern es muß etwa in der komplexen ϑ-Ebene zuerst auf der reellen Achse von 0 bis $\pi/2$ und dann weiter auf einer Parallelen zur imaginären Achse ins Unendliche (vgl. Fig. 1) laufen[1]), denn

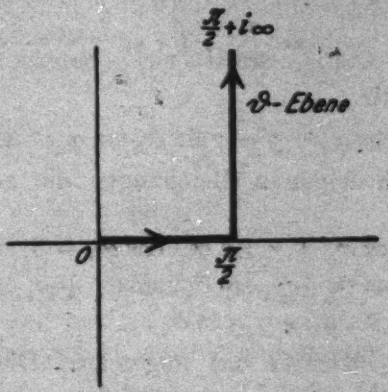


Fig. 1.

dann läuft $\sin\vartheta$ zuerst von 0 bis 1 und dann weiter von 1 bis ∞, somit α und β von $-\infty$ bis $+\infty$, wenn φ von 0 bis 2π läuft. Ferner ist $\cos\vartheta$ zuerst reell $\left(\text{für } 0 \leq \vartheta \leq \frac{\pi}{2}\right)$, und nachher ist $-ik\cos\vartheta$ reell und negativ, d. h. die Feldstärken werden für $z = +\infty$ nicht unendlich groß.

ϑ' ist so definiert, daß

$$n\sin\vartheta' = \sin\vartheta; \quad n\cos\vartheta' = \sqrt{n^2 - 1 + \cos^2\vartheta}$$

ist, und zwar muß für $\vartheta = \infty$ die Wurzel $\sim \cos\vartheta$ sein, damit die Feldstärken für $z = -\infty$ nicht unendlich groß werden.

---

1) Vgl. H. Weyl, Ann. d. Phys. 60. S. 481. 1919.

§ 4. **Das Weylsche Integral** $J = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \mathfrak{f}\, e^{-ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma}$.

Die Feldstärken im ersten Medium haben nach (28) die Form

$$J = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \mathfrak{f}\, e^{-ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \frac{d\alpha\, d\beta}{\gamma} . \tag{31}$$

In diesem Integral, das sich nach (16) auch

$$\begin{cases} J = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \frac{\mathfrak{f}}{\gamma} e^{-ik(\alpha x + \beta y + \gamma z)} \frac{\partial(\alpha, \beta)}{\partial(\vartheta, \varphi)}\, d\vartheta\, d\varphi \\ \qquad = \frac{1}{2\pi} \int\int \mathfrak{f}\, e^{-ik(\alpha x + \ldots)} \sin\vartheta\, d\vartheta\, d\varphi . \end{cases} \tag{32}$$

schreibt, setzen wir

$$x = r \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0; \quad y = r \sin\vartheta_0 \sin\varphi_0; \quad z = r \cos\vartheta_0$$

und führen durch folgende Gleichungen die neuen Variabeln α_1, β_1 ein

$$\begin{aligned} \alpha &= (\alpha_1 \cos\vartheta_0 + \gamma_1 \sin\vartheta_0) \cos\varphi_0 - \beta_1 \sin\varphi_0 , \\ \beta &= (\alpha_1 \cos\vartheta_0 + \gamma_1 \sin\vartheta_0) \sin\varphi_0 + \beta_1 \cos\varphi_0 , \\ \gamma &= -\alpha_1 \sin\vartheta_0 + \gamma_1 \cos\vartheta_0 . \end{aligned}$$

Geometrisch bedeutet das folgendes. Die ursprüngliche (vertikale) Polarachse A, in bezug auf die

$$\begin{aligned} \alpha &= \sin\vartheta \cos\varphi , & x &= r \sin\vartheta_0 \cos\varphi_0 , \\ \beta &= \sin\vartheta \sin\varphi , & y &= r \sin\vartheta_0 \sin\varphi_0 , \\ \gamma &= \cos\vartheta , & z &= r \cos\vartheta_0 \end{aligned}$$

gilt, drehen wir um den Winkel ϑ_0 in der durch A und r

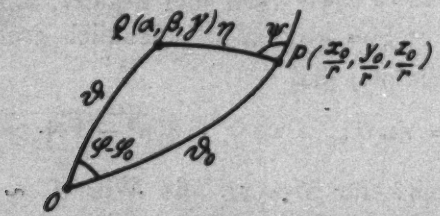


Fig. 2.

bestimmten Ebene, führen also die Richtung r als neue Polarachse ein (vgl. Weyl, a. a. O.). Diese Verhältnisse stellen sich anschaulich durch Fig. 2 auf der Einheitskugel dar.

Da $\alpha_1^2 + \beta_1^2 + \gamma_1^2 = 1$ ist, können wir setzen

$$\alpha_1 = \sin\eta\cos\psi; \quad \beta_1 = \sin\eta\sin\psi; \quad \gamma_1 = \cos\eta.$$

Dann folgt

$$d\alpha\, d\beta = \frac{\partial(\alpha,\beta)}{\partial(\alpha_1,\beta_1)}\, d\alpha_1\, d\beta_1 = \frac{\gamma}{\gamma_1}\, d\alpha_1\, d\beta_1; \quad \alpha x+\beta y+\gamma z = r\cos\eta,$$

also

$$(33)\quad \left\{\begin{aligned} J &= \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty}\!\!\int e^{-ikr\cos\eta}\,\mathfrak{f}\,\frac{d\alpha_1\, d\beta_1}{\gamma_1} \\ &= \frac{1}{2\pi}\iint e^{-ikr\cos\eta}\,\frac{\mathfrak{f}}{\gamma_1}\,\frac{\partial(\alpha_1,\beta_1)}{\partial(\eta,\psi)}\, d\eta\, d\psi \\ &= \frac{1}{2\pi}\iint e^{-ikr\cos\eta}\,\mathfrak{f}\sin\eta\, d\eta\, d\psi. \end{aligned}\right.$$

Hier läuft wieder η von 0 über $\frac{\pi}{2}$ bis $\frac{\pi}{2} + i\infty$, ψ von 0 bis 2π.

Wir setzen

$$(34)\qquad \frac{1}{2\pi}\int_0^{2\pi}\mathfrak{f}\, d\psi = \bar{\mathfrak{f}};$$

dann ist

$$(35)\qquad J = \int \bar{\mathfrak{f}}\, e^{-ikr\cos\eta}\sin\eta\, d\eta.$$

Schließlich machen wir die Substitution

$$-\cos\eta = it - 1;$$

dadurch wird

$$(36)\qquad J = \frac{e^{-ikr}}{-i}\int e^{-krt}\,\bar{\mathfrak{f}}\, dt.$$

Der Integrationsweg in der t-Ebene, der dem Wege in der η-Ebene (Fig. 3) entspricht, ist durch Fig. 4 dargestellt.

Anstatt auf der gebrochenen Linie OAB zu integrieren, tun wir dies auf der positiven reellen Achse OC. Das ist eigentlich nur erlaubt, wenn $\bar{\mathfrak{f}}$ keine Pole im Streifen $COAB$ hat. Interessiert uns J aber nur für unendlich große kr, so dürfen wir die Beiträge etwaiger Residuen fortlassen, denn ein Residuum im Punkte $t = t_0$ liefert einen mit e^{-krt_0} multiplizierten Beitrag, ist also zu vernachlässigen.

Setzen wir mit Weyl

$$\bar{\mathfrak{f}} = a_0 + \frac{a_1 t}{1!} + \frac{a_2 t^2}{2!} + \ldots,$$

so wird

$$J = \frac{e^{-ikr}}{-i} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{a_n}{(kr)^{n+1}},$$

also für unendlich große kr, d. h. für Abstände r, die sehr groß gegen die Wellenlänge sind,

$$J = \frac{e^{-ikr}}{-ikr} a_0.$$

Hier ist $a_0 = \bar{f}_{t=0}$. Nun ist aber für $t = 0$ $\eta = 0$, also nach Fig. 2 $\vartheta = \vartheta_0$; $\varphi = \varphi_0$, somit $\bar{f}_{t=0} = f(\vartheta_0, \varphi_0)$ und deshalb

$$J = \frac{e^{-ikr}}{-ikr} f(\vartheta_0, \varphi_0). \tag{37}$$

Damit sind die Feldstärken nach (28) für große kr im ersten Medium gefunden.

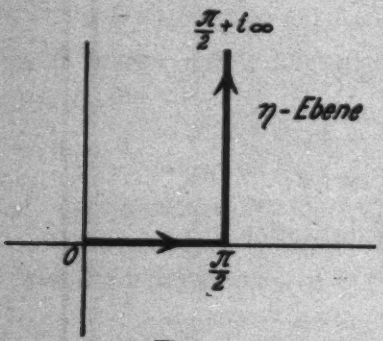


Fig. 3.

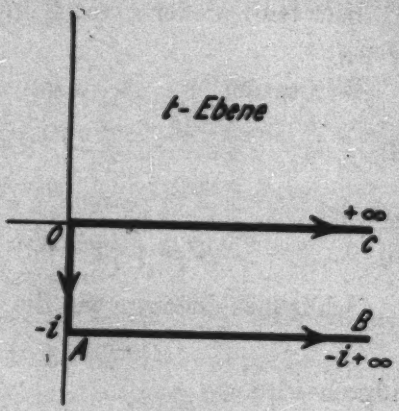


Fig. 4.

Für einen Punkt des zweiten Mediums sei

$x = r \sin \Theta_0' \cos \varphi_0$; $y = r \sin \Theta_0' \sin \varphi_0$; $z = r \cos \Theta_0'$,

wo natürlich $\frac{\pi}{2} \leq \Theta_0' \leq \pi$ ist. Wir führen den spitzen Winkel $\vartheta_0' = \pi - \Theta_0'$ ein, haben also

$x = r \sin \vartheta_0' \cos \varphi_0$; $y = r \sin \vartheta_0' \sin \varphi_0$: $Z = -z = r \cos \vartheta_0'$.

Dann wird das Integral

$$J' = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty}\int \bar{f}' e^{-ik'(\alpha' x + \beta' y - \gamma' z)} \frac{d\alpha' d\beta'}{\gamma'}$$

$$= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty}\int \bar{f}' e^{-ik'(\alpha' x + \beta' y + \gamma' Z)} \frac{d\alpha' d\beta'}{\gamma'}$$

und das ist nach obigem

$$J' = \frac{e^{-ik'r}}{-ik'r} f'(\vartheta_0', \varphi_0). \tag{38}$$

Somit ergaben die Gleichungen (28″) zusammen mit (38) die Feldstärken im zweiten Medium.

§ 5. Das Primärfeld und die Funktionen A, A', B, B'.

Zur Kenntnis der Funktionen A, A', B, B' (29) braucht man a, a', b, b' (25). Diese ergeben sich aus den g (22), und die g schließlich hängen von dem elektrischen Vektor des Primärfeldes im ersten Medium für $z = 0$ ab (10). Dabei hat man unter dem Primärfeld die Summe des einfallenden und des an der glatten Grenzfläche $z = 0$ reflektierten Strahls zu verstehen.

Auf die aus den Elementen der elektromagnetischen Lichttheorie bekannte Berechnung dieser Größe gehen wir nicht weiter ein, sondern geben einfach das Resultat an.

Ohne zu spezialisieren, können wir annehmen, daß der einfallende Strahl in der xz-Ebene liege. Der Einfallswinkel sei δ, und $n = \sqrt{\frac{\varepsilon'}{\varepsilon}}$ bedeute, wie früher, den relativen Brechungsindex des zweiten Mediums bezüglich des ersten.

Wir unterscheiden die beiden Fälle I und II, daß die elektrische Schwingung senkrecht oder parallel zur Einfallsebene stehe. Im ersten Falle nennen wir die Amplitude des elektrischen Vektors C, im zweiten D. Jeder dieser beiden Fälle zerfällt noch in zwei Unterfälle a und b, je nachdem $\sin\delta < n$ (partielle Reflexion) oder $\sin\delta > n$ (Totalreflexion). Es ergibt sich für $z = 0$:

I. Fall: Die elektrische Schwingung finde senkrecht zur Einfallsebene statt

a) partielle Reflexion ($\sin\delta < n$)

$$\mathfrak{E}_x^+ = \mathfrak{E}_z^+ = 0; \quad \mathfrak{E}_y^+ = \frac{2C\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'} e^{-ikx\sin\delta}; \tag{39}$$

b) Totalreflexion ($\sin\delta > n$):

$$\mathfrak{E}_x^+ = \mathfrak{E}_z^+ = 0; \quad \mathfrak{E}_y^+ = \frac{2C\cos\delta}{\sqrt{1-n^2}} e^{-i(kx\sin\delta - \varrho)}; \tag{40}$$

hier ist ϱ definiert durch

$$\operatorname{tg}\varrho = \frac{\sqrt{\sin^2\delta - n^2}}{\cos\delta}. \tag{40'}$$

II. Fall: Die elektrische Schwingung finde in der Einfallsebene statt.

a) Partielle Reflexion ($\sin\delta < n$):

$$\begin{cases} \mathfrak{E}^+_{1y} = 0 \quad \mathfrak{E}^+_{1x} = -\dfrac{2\cos\delta\cos\delta'}{n\cos\delta + \cos\delta'} D e^{-ikx\sin\delta} \\ \mathfrak{E}^+_{1z} = -\dfrac{2n\sin\delta\cos\delta}{n\cos\delta + \cos\delta'} D e^{-ikx\sin\delta}; \end{cases} \tag{41}$$

b) Totalreflexion ($\sin\delta > n$):

$$\begin{cases} \mathfrak{E}^+_{1y} = 0 \quad \mathfrak{E}^+_{1x} = \dfrac{2\cos\delta\sqrt{\sin^2\delta - n^2}}{n\sqrt{n^2\cos^2\delta + \dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1}} D e^{-i\left(kx\sin\delta - \sigma - \frac{\pi}{2}\right)} \\ \mathfrak{E}^+_{1z} = -\dfrac{2n\sin\delta\cos\delta}{\sqrt{n^2\cos^2\delta + \dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1}} D e^{-i(kx\sin\delta - \sigma)}; \end{cases} \tag{42}$$

hier ist σ definiert durch

$$\operatorname{tg}\sigma = \frac{\sqrt{\sin^2\delta - n^2}}{n^2\cos\delta}. \tag{42'}$$

Aus diesen Werten ergeben sich die Größen A, A', B, B' folgendermaßen:

Erster Fall: Primärschwingung $\perp$ Einfallsebene.

Ia. Nach (10) und (39) ist

$$\begin{cases} g_1 = g_2 = g_4 = 0; \\ g_3 = \dfrac{\varepsilon' - \varepsilon}{\varepsilon} ik \dfrac{2C\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'} e^{-ikx\sin\delta}\zeta(x, y). \end{cases} \tag{43}$$

Daraus folgt nach (24)

$$G_1 = G_2 = G_4 = 0; \quad G_3 = (n^2 - 1)\frac{ik^3}{\pi} C \frac{\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'} \Gamma, \tag{44}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$\Gamma = \Gamma_1 + i\Gamma_2 = \int_{-\infty}^{+\infty}\int \zeta(\lambda, \mu) e^{i(s_1\lambda + s_2\mu)} d\lambda\, d\mu, \tag{45}$$

mit

$$s_1 = k(\alpha - \sin\delta); \quad s_2 = k\beta. \tag{45'}$$

Ib. Hier gilt nach (40)

$$G_1 = G_2 = G_4 = 0; \quad G_3 = (n^2 - 1)\frac{ik^3}{n} D \frac{\cos\delta}{\sqrt{1 - n^2}} \Gamma e^{i\varrho}. \tag{44'}$$

In beiden Unterfällen a und b ist nach (26)

$$(46)\qquad \begin{cases} A = \dfrac{G_2 \cos\varphi}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}; \quad A' = \dfrac{G_2\cos\varphi}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}; \\ B = -\dfrac{G_2\cos\vartheta'\sin\varphi}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}; \quad B' = \dfrac{G_2\cos\vartheta\sin\varphi}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}. \end{cases}$$

Zweiter Fall: Primärschwingung ∥ Einfallsebene.
Nach (10) ist

$$g_1 = -\frac{n^2-1}{n^2}\frac{\partial}{\partial x}(\mathfrak{E}_{1x}^{+}\zeta).$$

Daraus folgt (vgl. (24)):

$$G_1 = -\frac{k^2}{2\pi}\frac{n^2-1}{n^2}\int_{-\infty}^{+\infty}\int\frac{\partial}{\partial\lambda}(\mathfrak{E}_{1x}^{+}\zeta)\,e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\,d\lambda\,d\mu.$$

Das Integral können wir durch partielle Integration umformen und annehmen, daß $\mathfrak{E}_{1x}^{+}$ an den Grenzen verschwindet. Diese Annahme ist zwar streng genommen im Widerspruch mit der Voraussetzung, daß $\mathfrak{E}_1$ das Feld einer ebenen homogenen Welle ist, jedoch entspricht das Verfahren der üblichen Vernachlässigung, wenn man von einer begrenzten ebenen Welle konstanter Amplitude spricht. In diesem Sinne werden wir weiter unten von einer Primärwelle sprechen, die mit konstanter Intensität ein kleines Quadrat der rauhen Oberfläche beleuchtet, außerhalb desselben aber die Intensität Null hat.

So ergibt sich

$$(47)\qquad \begin{cases} G_1 = \dfrac{ik^3}{2\pi}\dfrac{n^2-1}{n^2}\,\alpha\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int(\mathfrak{E}_{1x}^{+}\zeta)\,e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\,d\lambda\,d\mu \\ \text{und ebenso} \\ G_2 = \dfrac{ik^3}{2\pi}\dfrac{n^2-1}{n^2}\,\beta\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int(\mathfrak{E}_{1x}^{+}\zeta)\,e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\,d\lambda\,d\mu, \\ G_3 = 0, \\ G_4 = -\dfrac{ik^3}{2\pi}(n^2-1)\displaystyle\int_{-\infty}^{+\infty}\int(\mathfrak{E}_{1x}^{+}\zeta)\,e^{ik(\alpha\lambda+\beta\mu)}\,d\lambda\,d\mu. \end{cases}$$

IIa. Nach (41) folgt aus (47)

$$(48)\quad \begin{cases} G_1 = -\dfrac{ik^3}{\pi}(n^2-1)\dfrac{\sin\vartheta'\cos\delta}{n\cos\delta+\cos\delta'} D\sin\vartheta\cos\varphi\,\Gamma, \\ G_2 = -\dfrac{ik^3}{\pi}(n^2-1)\dfrac{\sin\vartheta'\cos\delta}{n\cos\delta+\cos\delta'} D\sin\vartheta\sin\varphi\,\Gamma, \\ G_4 = \dfrac{ik^3}{\pi}(n^2-1)\dfrac{\cos\delta\cos\vartheta'}{n\cos\delta+\cos\delta'} D\,\Gamma. \end{cases}$$

IIb. Nach (42) folgt aus (47)

$$(48')\quad \begin{cases} G_1 = -\dfrac{ik^3}{\pi}\dfrac{n^2-1}{n^2}\dfrac{n\sin\delta\cos\delta}{\sqrt{n^2\cos^2\delta+\dfrac{\sin^2\delta}{n^2}-1}} D e^{i\sigma}\sin\vartheta\cos\varphi\,\Gamma, \\ G_2 = -\dfrac{ik^3}{\pi}\dfrac{n^2-1}{n^2}\dfrac{n\sin\delta\cos\delta}{\sqrt{n^2\cos^2\delta+\dfrac{\sin^2\delta}{n^2}-1}} D e^{i\sigma}\sin\vartheta\sin\varphi\,\Gamma, \\ G_4 = -\dfrac{ik^3}{\pi}(n^2-1)\dfrac{\cos\delta\sqrt{\sin^2\delta-n^2}}{n\sqrt{n^2\cos^2\delta+\dfrac{\sin^2\delta}{n^2}-1}} D e^{i(\sigma+\pi/2)}\,\Gamma. \end{cases}$$

In beiden Unterfällen a und b wird nach (26)

$$(49)\quad \begin{cases} A = \dfrac{G_4\sin\varphi}{\cos\vartheta+n\cos\vartheta'}; \qquad A' = \dfrac{G_4\sin\varphi}{\cos\vartheta+n\cos\vartheta'}; \\ B = \dfrac{nG+G_4\cos\vartheta'\cos\varphi}{n\cos\vartheta+\cos\vartheta'}; \quad B' = \dfrac{G-G_4\cos\vartheta\cos\varphi}{n\cos\vartheta+\cos\vartheta'}, \end{cases}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$(50)\quad \begin{cases} \text{im Unterfalle a:} \\ G = G_1\cos\varphi + G_2\sin\varphi \\ \quad = -\dfrac{ik^3}{\pi}\dfrac{n^2-1}{n}\dfrac{\sin\delta\cos\delta}{n\cos\delta+\cos\delta'} D\sin\vartheta\,\Gamma, \\ \text{im Unterfalle b:} \\ G = G_1\cos\varphi + G_2\sin\varphi \\ \quad = -\dfrac{ik^3}{\pi}\dfrac{n^2-1}{n}\dfrac{\sin\delta\cos\delta}{\sqrt{n^2\cos^2\delta+\dfrac{\sin^2\delta}{n^2}-1}} D e^{i\sigma}\sin\vartheta\,\Gamma. \end{cases}$$

§ 6. Das Feld der diffusen Strahlung.

Aus diesen Größen findet man das Feld der diffusen Strahlung folgendermaßen.[1])

1) Wir unterdrücken im foldenden den Index 0 an ϑ, ϑ' und φ, da von jetzt ab keine Unterscheidung mehr nötig ist.

Nach (28), (29), (30) und (37) ist es der reelle Teil von

$$(51)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_x = \dfrac{e^{i(\omega t - kr)}}{-ikr}\mathfrak{f}_1 \\ \qquad = (A\sin\varphi + B\cos\vartheta\cos\varphi)\cos\vartheta\dfrac{e^{i(\omega t-kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_y = \dfrac{e^{i(\omega t-kr)}}{-ikr}\mathfrak{f}_2 \\ \qquad = (-A\cos\varphi + B\cos\vartheta\sin\varphi)\cos\vartheta\dfrac{e^{i(\omega t-kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_z = \dfrac{e^{i(\omega t-kr)}}{-ikr}\mathfrak{f}_3 = -B\sin\vartheta\cos\vartheta\dfrac{e^{i(\omega t-kr)}}{-ikr}. \end{cases}$$

Somit folgt auf Grund des Schemas (17), wenn wir die Feldstärke auf die Achsen ξ, η, ζ transformieren, die dadurch charakterisiert sind, daß ζ die Beobachtungsrichtung ist, ξ auf der Ausfallsebene (= Ebene durch die Oberflächennormale und Beobachtungsrichtung) senkrecht steht (s), während η in der Ausfallsebene liegt (p),

$$(52)\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\xi = \dfrac{\mathfrak{H}_\eta}{\sqrt{\varepsilon}} = A\cos\vartheta\dfrac{e^{i(\omega t-kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_\eta = -\dfrac{\mathfrak{H}_\xi}{\sqrt{\varepsilon}} = B\cos\vartheta\dfrac{e^{i(\omega t-kr)}}{-ikr}, \\ \mathfrak{E}_\zeta = \mathfrak{H}_\zeta = 0. \end{cases}$$

Ebenfalls ergibt sich aus (28″), (29), (30) und (38) für das zweite Medium

$$(52')\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\xi' = \dfrac{\mathfrak{H}_\eta'}{\sqrt{\varepsilon'}} = A'\cos\vartheta' n^2\dfrac{e^{i(\omega t-k'r)}}{-ik'r}, \\ \mathfrak{E}_\eta' = -\dfrac{\mathfrak{H}_\xi'}{\sqrt{\varepsilon'}} = B'\cos\vartheta' n^2\dfrac{e^{i(\omega t-k'r)}}{-ik'r}, \\ \mathfrak{E}_\zeta' = \mathfrak{H}_\zeta' = 0. \end{cases}$$

§ 7. Molekulare Rauhigkeit.

Mehr läßt sich über das Feld der diffusen Strahlung nicht aussagen, wenn man über die Beschaffenheit der Rauhigkeit der Grenzfläche nichts Näheres weiß.

Sind die beiden aneinandergrenzenden Medien aber Flüssigkeiten, deren molekulare Bewegung die Rauhigkeit erzeugt,

so lassen sich die Prinzipien der Schwankungstheorie heranziehen, wie wir das in unserer vorigen Arbeit getan haben.[1])

Wir können uns kurz fassen, indem wir uns auf die Ergebnisse dieser Veröffentlichung beziehen.

Entwickelt man die Ordinate ζ der rauhen Fläche in dem Quadrat $0 < x < L$; $0 < y < L$ in die Fouriersche Reihe

$$\zeta = \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} B_{\varrho\sigma} \cos \frac{\pi \varrho x}{L} \cos \frac{\pi \sigma y}{L},$$

so wird die Größe Γ der Gleichung (45), wenn wir die darin vorkommende Integration über ein Quadrat der Seitenlänge l erstrecken, d. h. wenn wir die diffuse Strahlung berechnen, die von einem Element $do = l^2$ der Grenzfläche ausgeht,

$$\Gamma = \frac{do}{4} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} B_{\varrho\sigma} \frac{\sin \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \frac{\sin \varepsilon_2}{\varepsilon_2} e^{i(\varepsilon_1 + \varepsilon_2)}, \tag{53}$$

wo zur Abkürzung gesetzt ist

$$\begin{cases} \varepsilon_1 = \left(s_1 - \frac{\pi \varrho}{L}\right) \frac{l}{2}, \\ \varepsilon_2 = \left(s_2 - \frac{\pi \sigma}{L}\right) \frac{l}{2}. \end{cases} \tag{54}$$

Somit erhalten wir nach (52) im Falle Ia im ersten Medium

$$\begin{cases} \mathfrak{E}_\xi = \frac{\mathfrak{H}\eta}{\sqrt{\varepsilon}} = -(n^2 - 1) \frac{k^2 C}{\pi r} \frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \frac{\cos \varphi \cos \vartheta}{\cos \vartheta + n \cos \vartheta'} \\ \qquad \frac{do}{4} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} \mathfrak{R}_{\varrho\sigma} \frac{\sin \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \frac{\sin \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \cos(\omega t - kr + \varepsilon_1 + \varepsilon_2), \\ \mathfrak{E}_\eta = -\frac{\mathfrak{H}\xi}{\sqrt{\varepsilon}} = -(n^2 - 1) \frac{k^2 C}{\pi r} \frac{\cos \delta}{\cos \delta + n \cos \delta'} \frac{\sin \varphi \cos \vartheta \cos \vartheta'}{n \cos \vartheta + \cos \vartheta'} \\ \qquad \frac{do}{4} \sum_{\varrho} \sum_{\sigma} B_{\varrho\sigma} \frac{\sin \varepsilon_1}{\varepsilon_1} \frac{\sin \varepsilon_2}{\varepsilon_2} \cos(\omega t - kr - \varepsilon_1 - \varepsilon_2). \end{cases} \tag{55}$$

Daraus folgt für die Strahlung des senkrecht bzw. parallel zur Ausfallsebene schwingenden Lichts mit Benutzung der Formeln (49) und (50) meiner früheren Arbeit

---

1) Vgl. A. Einstein, Ann. d. Phys. 33. S. 1275. 1910; L. Mandelstam, ebenda 41. S. 609; R. Gans, ebenda 74. S. 231. 1924.

$$(56)\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_s = 4\varkappa T \dfrac{J_{os}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \sin^2\vartheta - 2\sin\delta\sin\vartheta\cos\varphi} \\ z>0: \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\varphi\cos\vartheta}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}\right)^2, \\ \mathfrak{R}_p = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \sin^2\vartheta - 2\sin\delta\sin\vartheta\cos\varphi} \\ \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\vartheta'\cos\vartheta\sin\varphi}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}\right). \end{cases}$$

Hier ist $\varkappa$ die Boltzmannsche Konstante, T die absolute Temperatur, λ die Wellenlänge im ersten Medium, γ die auf die beiden Substanzen bezügliche Kapillarkonstante, J_{os}, J_{op} die Intensität der Primärstrahlung, und η^2 ist eine Abkürzung für

$$(57)\qquad \eta^2 = \frac{(d'-d)\,g\,\lambda^2}{4\pi^2\gamma},$$

wo d' und d die Dichten des unteren bzw. oberen Mediums sind.

Im zweiten Medium, in dem die Wellenlänge λ' ist, gilt

$$(56')\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_s' = 4\varkappa T \dfrac{J_{os}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n\cdot(n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ z<0: \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\vartheta'\cos\varphi}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}\right)^2, \\ \mathfrak{R}_p' = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n\cdot(n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\vartheta'\cos\vartheta\sin\varphi}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}\right)^2. \end{cases}$$

Handelt es sich um Totalreflektion, so ist in den Formeln (56) und (56′) einfach $\left(\dfrac{\cos\delta}{\cos\delta + n\cos\delta'}\right)^2$ durch $\dfrac{\cos^2\delta}{1-n^2}$ zu ersetzen.

Infolge der Abbeugung des Lichts an der rauhen Oberfläche tritt also auch dann diffuse Strahlung ins zweite Medium ein, wenn der Primärstrahl selbst nicht dorthin gelangen kann (Prinzip der Dunkelfeldbeleuchtung).

Im Falle IIa wird nach (52), (48) und (49)

$$(57')\quad \begin{cases} \mathfrak{E}_\xi = -(n^2-1)\dfrac{k^2 D}{\pi r} \dfrac{\cos\delta\cos\delta'}{n\cos\delta + \cos\delta'} \dfrac{\cos\vartheta\sin\varphi}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'} \dfrac{d\,o}{4} \\ \qquad \sum_\varrho \sum_\sigma B_{\varrho\sigma} \dfrac{\sin\varepsilon_1}{\varepsilon_1} \dfrac{\sin\varepsilon_2}{\varepsilon_2} \cos(\omega t - kr + \varepsilon_1 + \varepsilon_2), \\ \mathfrak{E}_\eta = -(n^2-1)\dfrac{k^2 D}{\pi r} \dfrac{\cos\delta}{n\cos\delta + \cos\delta'} \dfrac{\cos\vartheta}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'} \\ \qquad \cdot(\cos\delta'\cos\vartheta'\cos\varphi - \sin\delta\sin\vartheta)\dfrac{d\,o}{4} \sum_\varrho \sum_\sigma \cdots \end{cases}$$

und daraus

$$(58)\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_s = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ z>0: \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta\cos\vartheta}{n\cos\delta + \cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\delta' \sin\varphi}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}\right)^2, \\ \mathfrak{R}_p = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta\cos\vartheta}{n\cos\delta + \cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\delta'\cos\vartheta'\cos\varphi - \sin\delta\sin\vartheta}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}\right)^2. \end{cases}$$

$$(58')\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_s' = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n(n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ z<0: \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta\cos\vartheta'}{n\cos\delta + \cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\delta' \sin\varphi}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}\right)^2, \\ \mathfrak{R}_p' = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n(n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ \qquad \cdot \left(\dfrac{\cos\delta\cos\vartheta'}{n\cos\delta + \cos\delta'}\right)^2 \left(\dfrac{\cos\delta'\cos\vartheta\cos\varphi + \sin\delta'\sin\vartheta}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}\right)^2. \end{cases}$$

Die Formeln (56) und (58) müssen natürlich für $n = \infty$ in diejenigen übergehen, welche gelten, wenn das zweite Medium ein vollkommener Leiter ist. Das ist auch tatsächlich der Fall [vgl. R. Gans, a. a. O. Formel (46)].

Im Falle IIb gilt

$$(59)\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_s = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ \qquad \cdot \dfrac{\cos^2\delta\,(\sin^2\delta - n^2)}{n^2\left(n^2\cos^2\delta + \dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1\right)} \left(\dfrac{\sin\varphi\cos\vartheta}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}\right)^2, \\ z>0: \\ \mathfrak{R}_p = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda^2} (n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ \cdot \dfrac{\cos^2\delta\cos^2\vartheta}{n^2\cos^2\delta + \dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1} \dfrac{\sin^2\delta\sin^2\vartheta + \left(\dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1\right)\cos^2\vartheta'\cos^2\varphi}{(n\cos\vartheta + \cos\vartheta')^2}. \end{cases}$$

$$(59')\quad \begin{cases} \mathfrak{R}_s' = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n(n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ \qquad \cdot \dfrac{\cos^2\delta\,(\sin^2\delta - n^2)}{n^2\left(n^2\cos^2\delta + \dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1\right)} \left(\dfrac{\sin\varphi\cos\vartheta'}{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}\right)^2, \\ z<0: \\ \mathfrak{R}_p' = 4\varkappa T \dfrac{J_{op}\, d\,o}{r^2 \gamma \lambda'^2} n(n^2-1)^2 \dfrac{1}{\eta^2 + \sin^2\delta + \cdots} \\ \cdot \dfrac{\cos^2\delta\cos^2\vartheta'}{n^2\cos^2\delta + \dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1} \dfrac{\sin^2\delta'\sin^2\vartheta + \left(\dfrac{\sin^2\delta}{n^2} - 1\right)\cos^2\vartheta\cos^2\varphi}{(n\cos\vartheta + \cos\vartheta')^2}. \end{cases}$$

8. Polarisationszustand des zerstreuten Lichts.

Schwingt der primäre Strahl senkrecht zur Einfallsebene, so ergibt sich aus (55), daß das zerstreute Licht in beiden Medien linear polarisiert ist, und zwar unter dem Winkel ψ_0 gegen die Horizontale geneigt, wo für

$$(60) \qquad z > 0: \quad \operatorname{tg}\psi_0 = \operatorname{tg}\varphi \cos\vartheta' \frac{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'},$$

$$(60') \qquad z < 0: \quad \operatorname{tg}\psi_0' = \operatorname{tg}\varphi \cos\vartheta \frac{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}.$$

Dies gilt sowohl für den Unterfall $\sin\delta < n$, als auch für $\sin\delta > n$.

Schwingt die Primärstrahlung in der Einfallsebene, so folgt aus (57), daß auch dann das zerstreute Licht linear polarisiert ist, wenn $\sin\delta < n$, und zwar gilt

$$(61) \quad z > 0: \operatorname{tg}\psi_0 = \frac{\cos\delta'\cos\vartheta'\cos\varphi - \sin\delta\sin\vartheta}{\cos\delta'\sin\varphi} \frac{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'},$$

$$(61') \quad z < 0: \operatorname{tg}\psi_0' = \frac{\cos\delta'\cos\vartheta\cos\varphi + \sin\delta'\sin\vartheta}{\cos\delta'\sin\varphi} \frac{\cos\vartheta + n\cos\vartheta'}{n\cos\vartheta + \cos\vartheta'}.$$

Ist jedoch $\sin\delta > n$, so ist das zerstreute Licht elliptisch polarisiert. Fällt schließlich natürliches Licht ein, so ist das zerstreute Licht eine Mischung von natürlichem und polarisiertem Licht.

§ 9. Allgemeine Bemerkungen.

Die Größe η^2 [siehe Gleichung (57)], die im Nenner der Formeln auftritt, ist außerordentlich klein. Für Benzol als obere, Wasser als untere Flüssigkeit wird

$$\eta^2 = 3{,}10 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 600\ \mathrm{m}\mu,$$
$$\eta^2 = 1{,}38 \cdot 10^{-10} \quad \text{für} \quad \lambda = 400\ \mathrm{m}\mu,$$

und von derselben Größenordnung sind die Zahlen für andere nicht mischbare Stoffpaare. Man wird also η^2 vernachlässigen können, da man nicht in der Richtung des regulär reflektierten oder gebrochenen Strahls beobachten kann. (Für diese Richtungen verschwindet der zu η^2 zu addierende Summand $\sin^2\delta + \sin^2\vartheta - 2\sin\delta\sin\vartheta\cos\varphi$.) Physikalisch gesprochen heißt dies, daß der Einfluß der Schwere gegen den der Oberflächenspannung auf das Zustandekommen der Rauhigkeit zu vernachlässigen ist.

Die diffuse Strahlung ist $\frac{(n^2-1)^2}{\gamma}$ proportional. Schichtet man zwei teilweise mischbare Flüssigkeiten übereinander und erhöht die Temperatur fast bis zum kritischen Punkt, d. h. bis zu der Temperatur, oberhalb welcher beide Substanzen in jedem Verhältnis miteinander mischbar sind, so werden sowohl $n-1$ (n ist der *relative* Brechungsindex der unteren Flüssigkeit bezüglich der oberen) wie γ beide fast gleich Null, und die optische Beobachtbarkeit der molekularen Rauhigkeit wird möglich sein, wenn die Oberflächenspannung schon merklich verschwunden ist, dagegen noch eine endliche Differenz der Brechungsindizes besteht.

Das scheint nach Beobachtungen von Mandelstam[1]) bei Methylalkohol und Schwefelkohlenstoff der Fall zu sein, da er in der Nähe der kritischen Temperatur kräftiges diffuses, von der Grenzfläche ausgehendes Licht beobachtet hat.

Königsberg i. Pr., II. Physikal. Institut, 7. Januar 1926.

1) L. Mandelstam, a. a. O. S. 620.

(Eingegangen 18. Januar 1926).

3. *Zur Theorie der Bucherer'schen Versuche; von N. A. Smirnow.*

In den Versuchen von Bucherer[1]) diente als β-Strahlungsquelle ein Radiumkörnchen, welches in dem Mittelpunkte eines Plattenkondensators, der in einem Solenoid sich befand, befestigt war. Das Elektronenbündel, welches einem elektrischem und einem dazu senkrechten magnetischen Felde ausgesetzt war, verließ den Kondensator mit einer Geschwindigkeit, welche in der gegebenen Richtung mittels der gewöhnlichen Gleichungen der Elektrodynamik bestimmt werden kann. Diese Elektronen, wir wollen sie kompensierte Elektronen nennen, die außer dem Kondensator nur der Wirkung des magnetischen Feldes ausgesetzt sind, beschreiben Schraubenlinien und schwärzen einen photographischen Film, welcher auf einem Zylinder, dessen Mantellinien parallel der Richtung des elektrischen Feldes liegen, aufgerollt ist.

Wir wollen uns den Anfangspunkt eines rechtwinkligen Koordinatensystems in dem Radiumkörnchen denken. In der Richtung der z-Achse soll das elektrische Feld E, in der Richtung der x-Achse das magnetische H orientiert sein. Die Relation, welche die Geschwindigkeit v eines Elektrons, das in der Richtung φ herausfliegt, bestimmt, wird die folgende sein:

$$E = \beta H \sin\varphi, \tag{1}$$

wo $\beta = \frac{v}{c}$ das Verhältnis der Geschwindigkeit des Elektrons zur Lichtgeschwindigkeit bedeutet, φ ist der Winkel zwischen der Richtung von v und der x-Achse.

Als Bewegungsgleichungen des Elektrons mit variabler Masse im Magnetfelde erhalten wir:

1) A. H. Bucherer, Physik. Ztschr. 9. S. 755. 1908; Ann. d. Phys. 28. S. 513. 1909.

$$(2)\qquad \begin{cases} \dfrac{d}{dt}\dfrac{m_0\dot{x}}{\sqrt{1-\beta^2}} = 0, \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{m_0\dot{y}}{\sqrt{1-\beta^2}} = \dfrac{eH}{c}\dot{z}, \\ \dfrac{d}{dt}\dfrac{m_0\dot{z}}{\sqrt{1-\beta^2}} = -\dfrac{eH}{c}\dot{y}. \end{cases}$$

wo m_0 die Masse des Elektrons bei geringen Geschwindigkeiten, e seine Ladung bedeuten.

Die Integration dieser Gleichungen ergibt eine der Bewegungsgleichungen in der Form:

$$(3)\qquad (y-A)^2+(z-\varrho)^2=\varrho^2,$$

wo die Parameter

$$A = a\cdot\sin\varphi_0 \qquad \varrho = -\frac{c\,m_0\,v_0\sin\varphi_0}{eH\sqrt{1-\beta^2}}$$

aus den Anfangsbedingungen

$$(4)\qquad \begin{cases} x_0 = a\cos\varphi_0 & y_0 = a\sin\varphi_0 & z_0 = 0, \\ \dot{x}_0 = v_0\cos\varphi_0 & \dot{y}_0 = v_0\sin\varphi_0 & \dot{z}_0 = 0 \end{cases}$$

zu bestimmen sind.

Die dritte Gleichung der Gruppe (2) zeigt, daß in der Richtung der x-Achse die Elektronen sich gleichförmig be-

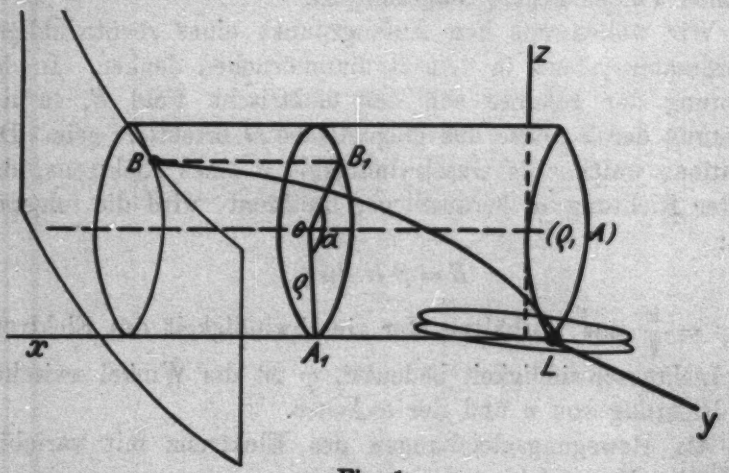


Fig. 1.

wegen. Diese Bewegung kann man aus folgenden geometrischen Betrachtungen bestimmen.

Legen wir durch einen beliebigen Punkt auf der Schraubenlinie eine Ebene senkrecht zur x-Achse, so erhalten wir einen Kreis vom Halbmesser ϱ. In dem Momente des Herausfliegens befindet sich das Elektron im Punkte L, wo der Zylinder (3) die y-Achse berührt. Im Endmomente seiner Bewegung wird das Elektron im Punkte B (Fig. 1) des photographischen Films sich befinden. Wir projizieren diese beiden Punkte auf die Hilfsebene und erhalten die Punkte A_1 und B_1. An Hand der Fig. 1 kann man den Winkel α, um welchen sich die

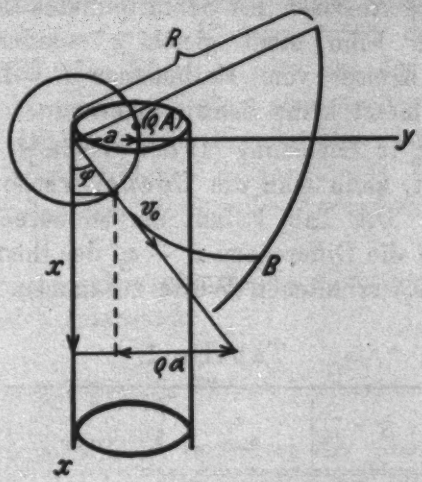


Fig. 2.

Bahn des Elektrons auf dem Wege Kondensator—Film gedreht hat und folglich den Bogen $\overset{\frown}{A_1 B_1}$ bestimmen. Letzterer wird:

$$\varrho\,\alpha = \varrho \operatorname{arc\,ctg} \frac{\varrho - z}{y - A}.$$

Wenn man die Bahn vom Zylinder auf eine Ebene abrollt, kann man leicht mit Hilfe der Fig. 2

$$x - a\cos\varphi_0 = \varrho \operatorname{ctg}\varphi_0 \operatorname{arc\,ctg} \frac{\varrho - z}{y - A} \tag{5}$$

erhalten.

Wenn wir zu den Gleichungen (5) und (3) die Gleichung des Zylinders mit dem Halbmesser R, auf welchem der Film aufgerollt ist:

$$y^2 + x^2 = R^2 \tag{6}$$

hinzunehmen, so erhalten wir die nötige Anzahl der Gleichungen zur Bestimmung der Punkte der Bucherershen Kurve.

Nach einer Reihe von Umformungen erhalten wir folgende Gleichung zur Bestimmung der Koordinate y:

$$y - A = \varrho \sin \frac{\sqrt{R^2 - y^2}\, a \cos \varphi_0}{\varrho \cdot \operatorname{ctg} \varphi_0}.$$

Die Lösung dieser Gleichung mittels der Annäherungsmethode ergibt aus (6) und (5) die z-Ordinate der Kurve. Jedoch wird die Abszisse des Schnittpunktes der Elektronenbahn mit dem Film nicht gleich y, sondern gleich dem Bogen S des Kreises vom Halbmesser R. Die Auffindung dieses Bogens bietet keine Schwierigkeiten.

Wenn man in Gleichung (1) der Größe β die Werte 0,5; 0,6; ... beilegt, kann man die Bucherersche Kurve theoretisch erhalten. Die Tab. 1 faßt die so berechneten Größen S und z, sowie die Differenzen $z_1 - z_2$ der theoretisch (z_1) und experimentell (z_2) erhaltenen Werte zusammen.

Tabelle 1.

β	S	z_1 mm	z_2 mm	$z_1 - z_2$ mm
0,5154	0	10,43	10,14	0,29
0,60	43,49	6,88	6,75	0,13
0,65	52,78	5,52	5,50	0,02
0,70	59,76	4,43	4,58	− 0,15
0,75	64,80	3,78	3,87	− 0,09
0,80	70,00	2,83	2,88	− 0,05
0,85	73,65	2,20	2,30	− 0,10
0,90	76,95	1,62	2,10	− 0,48
0,95	79,58	1,05	1,80	− 0,75
1,00	82,20	0,00	1,38	− 1,38

Man sieht, daß nur im Anfang, bis $\beta = 0{,}8$, die berechneten Werte der z_1 mit den experimentellen übereinstimmen. (Es muß bemerkt werden, daß die Ausmessungen die Reproduktionen der Kurven, welche in den Ann. d. Phys. angeführt sind, betreffen und daß Angaben über den Grad ihrer Übereinstimmung mit den direkt auf dem Film erhaltenen ausstehen.) Mit zunehmendem β gehen die Ordinaten z_1 und z_2 auseinander, bei

$\beta = 1$ ist der theoretische Wert von z_1 gleich Null, auf der Kurve mißt man z_1 etwa gleich 1,4 mm, deshalb wird die Kurve 1,5 cm länger.

Alle diese Abweichungen kann man der Wirkung der unkompensierten Elektronen zuschreiben. Im Kondensator wirken die zueinander senkrechten Felder, das elektrische und das magnetische. Das erstere lenkt die Elektronen in der Richtung der z-Achse nach unten, das zweite nach oben. Für einen kompensierten Strahl sind diese Ablenkungen gleich groß, das Elektron wird geradlinig gemäß Gleichung (1) fliegen. Für ein unkompensiertes Elektron sind die Ablenkungen verschieden groß, das Elektron wird von der Bahn der kompensierten Elektronen nach oben oder nach unten abweichen. Es ist klar, daß aus dem Kondensator dasjenige Elektron herausfliegen wird, welches während der Zeit seines Verweilens im Kondensator die Strecke d zwischen den Belegungen durchläuft.

Die Bewegungsgleichung eines Elektrons mit variabler Masse wird im Kondensator:

$$\frac{d}{dt}\frac{m_0 \dot{x}}{\sqrt{1-\beta^2}} = e\left(E - H\frac{\dot{y}}{c}\right).$$

Das elektrische Feld verändert die Geschwindigkeit des Elektrons so wenig, daß man dieselbe als konstant betrachten kann.

Wir wollen die Zeit von dem Momente zählen, in welchem das Elektron den höchsten (bzw. den niedrigsten) Punkt seiner Bahn, welche wir annähernd als einen Kreisbogen betrachten wollen, durchläuft. Bei diesen Annahmen erhalten wir die Gleichung:

$$\pm \frac{B}{\sqrt{z^2 - B^2}} = A(1 - z), \tag{7}$$

wo

$$A = \frac{a^2 e}{d c^2 m} H \sin\varphi \qquad B = \frac{E}{H \sin\varphi} \qquad z = \frac{B}{\beta} \tag{8}$$

bedeuten.

Diese Gleichung ersetzt die Gleichung (1) für den Fall der unkompensierten Elektronen. Wenn wir diese Gleichung auflösen, erhalten wir Tab. 2.

Tabelle 2.

$\sin\varphi$	β_0	β_1	β_2	β_3
	0,5154	0,985	0,544	0,492
	0,60	0,969	0,654	0,562
	0,65	0,903	0,769	0,594
	0,70	0,86	0,86	0,693
	0,80			0,707
	0,90			0,767
	1,00			0,814
0,45				0,866
0,38				0,910
0,35				0,929
0,30				0,95

Es sind drei Gruppen von unkompensierten Elektronen zu unterscheiden:

In der ersten Gruppe sind die β_1 nahe gleich eins. In der zweiten ist β_2 nur etwas größer als β_0 der kompensierten Elektronen.

Mit der Zunahme von β_0 nähern sich diese beiden Gruppen einander, bis sie bei $\beta_0 = 0{,}7$ (Tab. 2) fast zusammenfließen.

Die dritte Gruppe unkompensierter Elektronen ist bei jedem Werte von $\sin\varphi$ zu finden, ihr β_3 ist kleiner als β_0 der kompensierten. Mit der Zunahme von β_0 wächst die Differenz $\beta_3 - \beta_0$. Wenn $\beta_0 = 1$ ist $\beta_3 = 0{,}81$. Es sind unkompensierte Elektronen der dritten Gruppe auch zu finden, wo es keine kompensierten β_0 geben kann. Denn wegen (1) würde $\beta_0 > 1$ ausfallen. Z. B. in der Richtung $\sin\varphi \approx 0{,}3$ geht ein Bündel von unkompensierten Elektronen, mit $\beta_3 \approx 0{,}95$, während es keine kompensierte Elektronen geben kann. Noch stärker wirkt das Unkompensieren auf die Parameter A und ρ.

Für ein unkompensiertes Elektron werden die Bewegungsgleichungen, ihre ersten Integrale und die Relation (3) der Form nach den früher angeführten identisch, nur werden die Anfangsbedingungen:

$$x_0 = a\cos\varphi_0 \qquad y_0 = a\sin\varphi_0 \qquad z_0 = \pm\frac{d}{2}$$

$$\dot{x}_0 = v_0\sin\psi\cos\varphi_0 \qquad \dot{y}_0 = v_0\sin\psi\sin\varphi_0 \qquad \dot{z}_0 = v_0\cos\psi,$$

wo ψ den Winkel zwischen v_0 und der z-Achse bedeutet. Aus den Abmessungen des Apparates kann man bei den oben gemachten Annahmen leicht die Grenzwerte dieses Winkels bestimmen.

Die Gleichung des Zylinders wird jetzt:

$$\varrho_1^2 = (y - A_1)^2 + (z - B_1)^2, \tag{3'}$$

wo

$$A_1 = \frac{mc}{e} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{\cos\psi}{H} + a \sin\varphi,$$

$$B_1 = -\frac{mc}{e} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot \frac{\sin\varphi}{H} \sin\psi \pm \frac{d}{2},$$

$$\varrho_1 = -\frac{mc}{e} \frac{\beta}{\sqrt{1-\beta^2}} \cdot H\sqrt{1 - \sin^2\psi\cos^2\varphi}$$

ist.

Die zweite Bahngleichung leiten wir wieder geometrisch ab. Wir legen eine Ebene senkrecht zur Achse des Zylin-

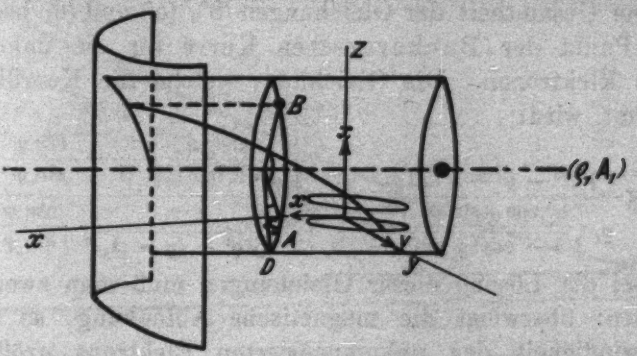


Fig. 3.

ders (3'). Dieselbe schneidet ihn längs eines Kreises vom Halbmesser ϱ_1, die Koordinaten des Mittelpunktes sind dann A_1 und B_1. Jetzt wird das Elektron, nachdem es den Kondensator durchlaufen hat, auf den Zylinder nicht von $z = 0$, sondern vom oberen oder unteren Rande des Kondensators $\left(z = \pm \frac{d}{2}\right)$ gelangen, und der Bogen, welchen das Elektron in seiner Bahn beschreibt, wird (Fig. 3)

$$AB = DB - DA$$

oder

$$\varrho_1 \operatorname{arc\,tg} \frac{y - A_1}{B_1 - z} - \varrho_1 \chi_0$$

sein. Aus der Differenz der Koordinaten A und A_1, den Größen ϱ_1, ψ kann man den Winkel χ_0 bestimmen:

$$\chi_0 = \operatorname{arc\,tg} \frac{\operatorname{ctg}\psi}{\sin\varphi}.$$

Folglich berechnet sich der Bogen AB zu:

$$AB = \varrho_1 \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{y - A_1}{B_1 - z} - \operatorname{arc\,tg} \frac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi} \right].$$

Die Schraubenlinie wird nicht um den Winkel φ_0 zur x-Achse, wie früher gezeigt, sondern um den Winkel δ, welcher aus

$$\cos \delta = \sin \psi \cos \varphi$$

erhalten wird.

Wenn man die Bahn vom Zylinder auf eine Ebene abrollt, bekommt man die zweite Bahngleichung:

$$(5') \qquad x - a \cos \varphi = \varrho_1 \operatorname{ctg} \delta \left[\operatorname{arc\,tg} \frac{y - A_1}{B_1 - z} - \operatorname{arc\,tg} \frac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi} \right].$$

Die Gesamtheit der Gleichungen (3'), (5') und (6) bestimmt einen Punkt der Buchererschen Kurve für die unkompensierten Elektronen. Die Gleichung, welche die Koordinate y bestimmt, wird:

$$\operatorname{tg} \frac{\sqrt{R^2 - y^2} - a \cos \varphi}{\varrho_1 \dfrac{\cos \varphi \sin \psi}{\sqrt{1 - \cos^2 \varphi \sin^2 \psi}}} = \frac{\dfrac{y - A_1}{\sqrt{\varrho_1^2 - (y - A_1)^2}} - \dfrac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi}}{1 + \dfrac{y - A}{\sqrt{\varrho^2 - (y - A_1)^2}} \dfrac{\operatorname{ctg} \psi}{\sin \varphi}}.$$

Bei der Lösung dieser Gleichungen muß man zwei Fälle beachten: überwiegt die magnetische Ablenkung, so ist die Geschwindigkeit des unkompensierten Elektrons größer als diejenige des kompensierten. Das Elektron wird längs der z-Achse nach oben abgelenkt, $\psi < \frac{\pi}{2}$, $A_1 < A$.

Im zweiten Falle überwiegt die elektrische Ablenkung und das Elektron geht abwärts, $\psi > \frac{\pi}{2}$, $A_1 > A$.

Wenn wir die unkompensierten Buchererschen Kurven ausrechnen, erhalten wir die folgende Tab. 3.

Tabelle 3.

β_0	S_0	z_0 mm
0,492	0	10,21
0,562	47,52	8,59
0,639	62,5	5,08
0,707	71,11	2,90
0,767	78,17	1,95
0,814	82,08	1,34
0,866	88,89	0,65

Die graphische Interpretation der Rechnung ist in Fig. 4 angegeben. Wir sehen, daß die Kurven der unkompensierten Elektronen nahe genug an der Kurve der kompensierten liegen. Die resultierende Kurve ist scharf bei den kleinen β, im Anfange (im Punkte der maximalen Ablenkung) ist „die Breite" der Kurve nahe gleich 0,35 mm, während die Ausmessung ungefähr 0,8 mm ergibt. Die Geschwindigkeitsverteilung längs der unkompensierten Kurve ist eine andere als längs der kompensierten. So z. B. in den Punkten $S = 73$ mm liegen fast nebeneinander auf der kompensierten die Größen: $\alpha = 0{,}85$ und auf der unkompensierten $\beta = 0{,}75$.

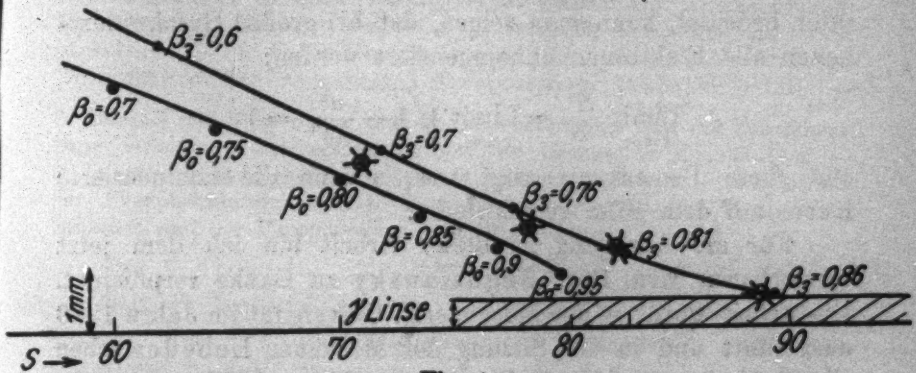


Fig. 4.

Die Kurve ist verlängert, ihr Ende liegt in der Nähe von $S = 88{,}9$ mm. In diesem Punkte muß die Kurve nur 0,1 mm von der γ-Strahlenlinie entfernt sein. Wenn man den erwähnten Punkt als den Endpunkt der Kurve betrachtet, so sieht man, daß bis zum Endpunkt nur 1,7 mm bleibt. Dieser Unterschied kann wegen des Verwaschens der Kurven in ihren Enden den Ausmessungsfehlern zugeschrieben werden.

Auf der Fig. 4 sind die Punkte, welche direkt mittels Ausmessungen der Kurven erhalten wurden, durch Sternchen markiert, gestrichelt ist die Kurve der kompensierten β_0. Überall liegen die experimentell erhaltenen Punkte zwischen den theoretischen Kurven. Ausgemessen wurden die Reproduktionen der Kurven in den Ann. d. Phys. und diese Ausmessungen können in keinem Falle zur genauen Bestimmung dienen. Sie sollen einen lediglich orientierenden Charakter haben.

Wenn wir annehmen, daß die Zahl der unkompensierten Elektronen dem Lambertschen Gesetze genügt, so erhalten wir:

$$N' = N \cos \chi',$$

wo N' die Zahl der Elektronen, welche den Winkel χ' mit der Normale zur Radiumkörnchenoberfläche bilden und N die Zahl kompensierter Elektronen, welche parallel der Normale fliegen, bedeuten. Auf Grund der Relation

$$\sin \chi = \frac{a}{2z},$$

wo z den Krümmungsradius der Elektronenbahn im Kondensator bedeutet, kann man zeigen, daß bei großen Geschwindigkeiten alle Elektronen unkompensiert werden:

$$\underset{z=\infty}{\text{Limit}} \frac{N'}{N} = \underset{z=\infty}{\text{Limit}} \sqrt{1 - \frac{a^2}{4z^2}} = 1,$$

und diese Bemerkung zeigt uns, warum die kompensierte Kurve auf dem Film verschwindet.

Für die Anregung zu dieser Arbeit bin ich dem jetzt verstorbenen Hrn. Prof. Boguslawsky zu Danke verpflichtet. Die Arbeit wurde in der Moskauer I. Universität im Jahre 1923 ausgeführt und in der Sitzung der Moskauer Lebedewschen Physikalischen Gesellschaft vom 6. März 1924 mitgeteilt. Nach den neulich erschienenen Untersuchungen von Doi[1]), Lewis[2]) wird vielleicht auch diese Mitteilung ein gewisses Interesse bieten.

Moskau, I. Universität.

---

1) U. Doi, Phil. Mag. 49. S. 434. 1925.
2) Th. Lewis, Proc. Roy. Soc. 107. S. 544. 1925.

(Eingegangen 15. Januar 1926.)

4. *Beiträge zur Kenntnis der Samariumphosphore; von M. Travniček.*

Inhaltsübersicht: Einleitende Bemerkungen. — 1. Vereinfachtes Verfahren zur Darstellung einiger Sulfidphosphore. — 2. Beschreibung eines Lichtsammeltrichters zur Erzeugung großer Flächenhelligkeit. — 3. Die vollständigen Emissionsspektren der Sulfidphosphore. — 4. Intensitätsänderungen einzelner Linien. — 5. Darstellung lumineszierender Beryllium- und Magnesiumoxyde. — 6. Vergleich der Sulfid- und Oxydphosphore. — 7. Sulfid-Mischphosphore: Formeln und Nomenklatur, Eigenschaften der Grundmetall-Mischphosphore $\underset{n\ m}{[CaSr]}Sm + \underset{(x)}{LiF}$. — 8. Einfluß inaktiver Stoffe auf die Phosphoreszenz und der Zusammenhang zwischen Lumineszenzspektren und chemischer Konstitution. — 9. Lumineszierende Sulfate und deren Emissionsspektren. — 10. Aufbau der Phosphorzentren. — 11. Parallelismus zwischen der thermischen Emission und der Phosphoreszenzintensität.

Seit P. Lenard und V. Klatt die richtige Zusammensetzung der Erdalkalisulfidphosphore aufgedeckt und veröffentlicht haben[1]), wobei gezeigt wurde, daß die langdauernde Phosphoreszenz derselben an geringe Mengen bestimmter Schwermetalle und farbloser schmelzbarer Salze gebunden ist, welch letztere in feinster Verteilung das Erdalkalisulfid durchdringen, fehlte es nicht an Versuchen, auch die Gruppe der seltenen Erden als aktivierende Metalle zu verwenden.

Es sind zwar die damit hergestellten Phosphore in bezug auf Dauer und Intensität des Nachleuchtens den bekannten besten Lenardschen Präparaten zumeist weit nachstehend, aber deren eigenartige Phosphoreszenz gab immer wieder Anregung zur Untersuchung dieser merkwürdigen Körper. Während bei gewöhnlichen Phosphoren das Phosphoreszenzspektrum aus breiten, verwaschenen Banden besteht, deren Intensitätsmaxima selbst nur sehr schwer genau zu bestimmen sind, ferner die einzelnen Banden zumeist übereinander greifen und nur durch bestimmte Herstellungsmethoden, Temperatur-

1) P. Lenard u. V. Klatt, Ann. d. Phys. 15. S. 225. 1904.

einflüsse, Erregung mit verschiedenen Lichtwellenlängen oder Abklingungsvorgänge für sich beobachtbar sind, zeigen die Phosphore der seltenen Erden zum Teil sehr schmale, scharf getrennte Banden, die sich vom relativ dunklen Hintergrund deutlich abheben und unter gewissen Umständen (bei bester Präparationsmethode, intensiven Erregung und Beobachtung mit einem lichtstarken Spektroskope genügender Dispersion) genauen Messungen zugänglich sind.

Besonders eingehend hat sich R. Tomaschek[1]) mit den Erdalkaliphosphoren der seltenen Erden beschäftigt und das Gefundene dazu verwertet, um das Bild vom Aufbau der Phosphoreszenzzentren und des Mechanismus des Phosphoreszenzvorganges, wie es bereits Lenard gegeben hat, zu verfeinern und zu erweitern. Der Verf. hat sich auch seit einigen Jahren mit Phosphoren der seltenen Erden beschäftigt und es decken sich seine experimentellen Ergebnisse zum größten Teil mit jenen des Hrn. Tomaschek.

Bis vor kurzem waren die Phosphore der seltenen Erden die einzigen bekannten Körper, welche im Dauernachleuchten ein scharf begrenztes diskontinuerliches Spektrum emittieren. Erst L. Vegard[2]) fand, daß auch einige gefrorene Gase, mit Kathodenstrahlen erregt, anhaltend nachleuchten und dabei im spektral zerlegten Phosphoreszenzlicht linienähnliche schmale Banden zeigen.

1. Darstellung der Samariumsulfidphosphore.

a) Erdalkalisulfidphosphore.

Die Ausgangsmaterialien wurden von der Firma E. de Haen bezogen als „purissimum", das Samarium als Oxalat, welches durch heftiges Glühen an der Luft zu Sm_2O_3 zersetzt, dann in das Nitrat übergeführt und als alkoholische Lösung mit bekanntem Samariumgehalt Verwendung fand. Die Herstellung der Phosphore erfolgte durch inniges Vermengen der notwendigen feinst pulverisierten Substanzen mit dem entsprechenden Erdalkalioxyd und Schwefel in der Reibschale und Glühen des Gemenges im bedeckten Porzellantiegel im elektrischen Ofen bei etwa 800—900° C. Vor allem wurde auf die möglichst gleichmäßige Verteilung des Samariums im

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 109. 1924.
2) L. Vegard, Handbuch der Radiologie 6. S. 591. 1925.

Phosphore bedacht genommen und zu diesem Zwecke zuerst die gewogene Menge des schmelzbaren Zusatzes mit dem bestimmten Volumen alkoholischer Samariumnitratlösung befeuchtet, dann etwas mehr als der zur Überführung des Erdalkalioxydes in das Sulfid nach der Gleichung:

$$4RO + 4S = 3RS + RSO_4$$

erforderliche Schwefel zugegeben und alles bis zur Trockne innigst verrieben, hierauf die entsprechende Menge des jeweiligen Erdalkalioxydes zugesetzt und nochmals bestmöglichst gemengt und verrieben. So gelangt das Samarium in engste Verbindung mit dem Zusatz, welcher geschmolzen, das gebildete Erdalkalisulfid durchdringt und die gleichmäßige Verteilung des Samariums gewährleistet. Bei einigen Präparaten wurde dem Gemenge etwas reinste Reisstärke zugesetzt, etwa 0,1 g auf 1 g Erdalkalioxyd, wodurch immer eine günstige Wirkung auf die Intensität des Nachleuchtens erzielt wurde, zweifellos infolge Reduzierung des vorhandenen Sulfates zum Sulfid. Die besten Sulfidphosphore hatten folgende Zusammensetzung:

3,2 g CaO + 1,85 g S + 0,08 g LiF + 0,3 g Stärke
+ 0,03 mg Sm — 20 Min. Gelbglut,

3,0 g SrO + 1,2 g S + 0,08 g LiF + 0,3 g Stärke
+ 0,2 mg Sm — 20 Min. helle Rotglut,

5,4 g BaO + 1,16 g S + 0,1 g NaF + 0,05 g KF
+ 0,5 mg Sm — 10 Min. Rotglut.

b) Magnesiumsulfidphosphore.

Die Darstellung des Magnesiumsulfidphosphors erfolgte nach dem Verfahren von E. Tiede und A. Schleede[1]), nur wurde statt des mit Schwefelkohlenstoffdampf gesättigten Stickstoffstromes reiner, vollständig wasserfreier Schwefelkohlenstoffdampf in einer Quarzröhre über glühendes, mehrfach gereinigtes Magnesiumsulfat geleitet. Zu diesem Zwecke wurde eine Retorde mit Schwefelkohlenstoff im Wasserbad auf etwas über 46° C erwärmt und die Geschwindigkeit des ausströmenden Dampfstromes durch Änderung der Temperatur des Bades mit einer kleinen Gasflamme reguliert.

1) E. Tiede u. A. Schleede, Ann. d. Phys. 67. S. 573. 1922.

Alle diese zumeist in Kuchenform zusammengebackenen Phosphore werden noch heiß in einer Reibschale zu kleinen Stückchen zerschlagen, durch Sieben vom feinen Pulver, welches, wie bekannt, zufolge der beim Zerreiben erlittenen Druckwirkung nicht mehr über die ursprüngliche Leuchtfähigkeit verfügt, getrennt und in gut getrocknete und gereinigte Glasröhrchen eingeschmolzen. Durch rasches Arbeiten konnte der schädliche Einfluß der Luftfeuchtigkeit fast ganz ausgeschaltet werden, so daß solche Präparate auch nach Jahren fast keine Verminderung ihrer Leuchtfähigkeit erkennen ließen.

2. Beobachtungsverfahren.

Zur Erregung diente eine mit etwa 11 Amp. Stromstärke brennende Gleichstrom-Kohlenbogenlampe, deren Licht einen 6 cm dicken planparallelen Wassertrog mit entsprechend konzentrierten Farbstofflösungen (Methylenblau und Chromotrop) gefüllt als Filter passierte und durch zwei plankonvexe Glaslinsen konvergent gemacht wurde. Später benützten wir auch das Licht einer kleinen Quarz-Quecksilberdampflampe und einer Wolframbogenlampe, als Lichtfilter Blau-Uviolglas.

Um möglichst alle für die Erregung wirksamen Strahlen auf eine kleine Phosphorfläche zu konzentrieren, wurde ein Lichtsammeltrichter angefertigt. Dieser bestand aus einem kleinen geraden Hohlkegel aus Kupferblech, innen stark versilbert und auf Hochglanz poliert, dessen Spitze unter einem Winkel von 45° abgeschnitten ist. Die Dimensionen sind dabei so gehalten, daß der von der Lampe ausgehende Strahlkegel vom blauen Lichte den gleichen Öffnungswinkel besitzt wie der Kegel (Fig. 1). Der Trichter muß derart montiert sein, daß er genau mit dem Lichtkegel zentriert eingestellt werden kann und in der Richtung der Achse verschiebbar ist. Alle etwas mehr oder weniger brechbaren Strahlen treffen somit zum Teil auf die versilberte Innenfläche auf und werden durch einfache oder mehrfache Reflexion auf den knapp vor der Öffnung des Trichters befindlichen Phosphor geworfen und somit auch für die Erregung nutzbar gemacht. Durch Vor- und Rückwärtsverschiebung wird auf bestmöglichste Erregung eingestellt. Die Versuchsanordnung ist aus der Figur zu ersehen. Ein weiterer Vorteil des Lichtsammeltrichters besteht auch darin, daß bei Verwendung einer Bogenlampe als Licht-

quelle das Flackern und Zucken des Lichtes, verursacht durch die ungleichmäßige Verbrennung der Kohlenkerzen, was sich sonst bei den Beobachtungen sehr unangenehm bemerkbar macht, nicht mehr störend empfunden wird, da kleine Veränderungen im Strahlengang durch die Reflexionen korrigiert werden.

Die Beobachtung des Phosphoreszenzspektrums wurde immer während dauernder Belichtung vorgenommen, nachdem

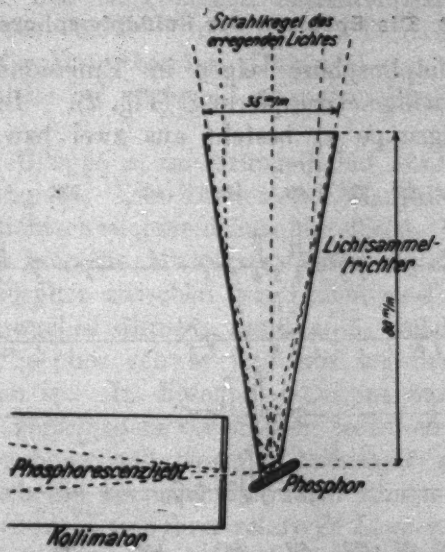


Fig. 1. Versuchsanordnung bei Phosphoreszenzerregung mit Benutzung eines Lichtsammeltrichters.

ein für allemal konstatiert wurde, daß im Nachleuchten das Spektrum keine Änderung erleidet. Dazu diente ein Spektroskop der Firma Schmidt & Haensch mit einseitig verschiebbarem Spalt, Rutherfordprisma, Skalenrohr mit Wellenlängenskala und Vergleichsprisma. Die Beleuchtung der Skala erfolgte mit einem Glühlämpchen, dessen Helligkeit in weiten Grenzen variiert werden konnte. Dies war unbedingt nötig, um auch die Lage der schwächsten Banden, welche sonst bei heller Skalenbeleuchtung unsichtbar blieben, bestimmen zu können.

Zur Kontrolle der Ablesung an der Wellenlängenskala wurde mit Hilfe des Vergleichsprismas jeweilig ein bekanntes

passendes Funkenspektrum knapp unter dem Phosphoreszenzspektrum im Gesichtsfelde zur Erscheinung gebracht und verglichen.

Zur Vergleichung der Spektren zweier Phosphore miteinander wurden solche von möglichst gleicher Intensität und Korngröße im selben Glasrohr vorsichtig übereinander geschichtet und so exponiert, daß die Spektren beider gleichzeitig gesehen werden konnten.

3. Die Spektren der Sulfidphosphore.[1])

Alle Sulfidphosphore zeigen im Emissionsspektrum eine typische dreiteilige Gruppierung (Fig. 2). Die erste, langwelligste Teilgruppe α_a besteht aus zwei bzw. drei Doppel-

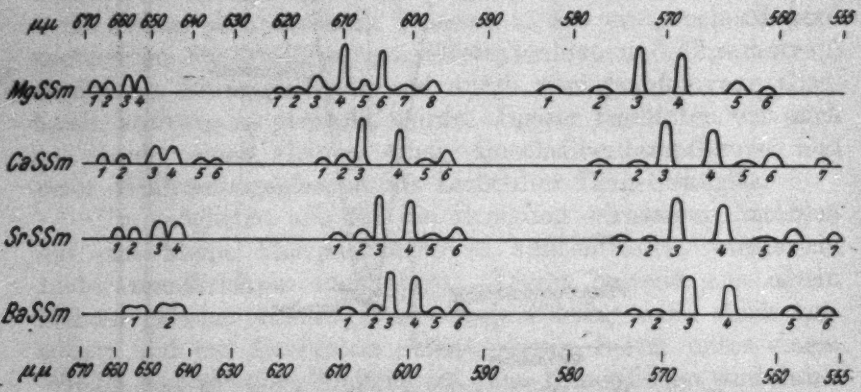


Fig. 2. Lumineszenzspektren vom Samarium in den Sulfiden des Mg und der Erdalkalien. Als Ordinate ist die beiläufige Intensität in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

banden, jede Bande etwa 40—60 Å.-E. breit. Am schwächsten ist jene Doppelbande, welche gegen Violett zu liegt und bisher nur beim CaSSm-Phosphor beobachtet werden konnte, —

1) Dem bisherigen Gebrauche gemäß werden die schmalen linienähnlichen Banden als „Linien" bezeichnet werden, trotzdem diese bei gewöhnlicher Temperatur kaum als solche angesprochen werden dürften, da ihre Breite zumeist größer als der bekannte *D*-Linienabstand ist. Es wird auch die Tomascheksche Einteilung beibehalten, wonach das ganze Emissionsspektrum als „Gruppe α", die ausgezeichneten Häufigkeitsstellen als „Teilgruppe *a*, *b* und *c*" bezeichnet werden entsprechend den Ausdrücken „Banden" und „Teilbanden".

stärker ist die langwelligste und am hellsten erscheint die in der Mitte gelegene.

Die mittlere Teilgruppe α_b bildet eine Dublette im Orangerot, bestehend aus zwei hellen, nur 8—10 Å.-E. breiten Linien, zu beiden Seiten mit je zwei breiteren diffusen Linien als Satelliten, so daß man für den ersten Moment den Eindruck gewinnt, es handle sich um eine im gewaltigen Magnetfelde aufgespaltene Spektrallinie. Beim MgSSm-Phosphor zeigt sich noch zwischen den langwelligen Satellitenpaar ein breiter, schwacher Streifen (als *b*—2 in der Fig. 2 bezeichnet) und fast in der Mitte der Hauptbanden (Dublette) eine ziemlich helle Linie *b*—5, welche bei genügend schmalem Spalte deutlich zu sehen ist.[1])

Die dritte Gruppe α_c im Grüngelb hat ähnliche Struktur wie die im Orangerot. Eine Dublette als Hauptlinie, zu beiden Seiten je zwei lichtschwächere diffuse Satelliten. Beim MgSSm-Phosphor fehlt hier die Mittellinie, dafür ersteht aber beim Ca- und Sr-Phosphor zwischen den Linien *c*—4 und *c*—6 ein breites lichtschwaches diffuses Band *c*—5, welches besonders beim SrSSm-Phosphor schwer und nur bei intensivster Erregung zu sehen ist. In dieser α—*c*-Gruppe macht sich ganz besonders der verschiedene Charakter jeder einzelnen Linie, zumal bei Phosphoren mit wenig Metallgehalt, auffallend bemerkbar, wonach die korrespondierenden Linien der verschiedenen Phosphore nicht nur ihrer relativen Lage wegen, sondern auch zufolge ihrer eigenartigen Struktur leicht zu identifizieren sind. Von der Dublette z. B. ist *c*—4 breiter, lichtschwächer und diffus, *c*—3 intensiver, schmal und ziemlich scharf; ähnliche Unterschiede sind auch bei den Satelliten zu bemerken, was andeutungsweise auch in Fig. 2 zu Ausdruck kommt. Sehr gut ist an dieser Figur auch die Verschiebung der Hauptdubletten zu sehen, wobei gleichzeitig der Dublettenabstand immer kleiner wird. Die Satelliten zeigen im allgemeinen dasselbe Verhalten; die Größe dieser Verschiebungen ist für

---

1) R. Tomaschek glaubt, jede Linie dieser Dublette des MgSSm-Phosphors als Doppellinie, bestehend aus je zwei scharfen Linien im Abstande von 0,6 $\mu\mu$ voneinander ansprechen zu müssen. Nach meinen Beobachtungen liegen einfache schmale Banden vor. Jedenfalls war die hier aufgefundene, zwischen den Hauptlinien *b*—4 und *b*—6 liegende schmale Bande *b*—5 die Ursache der Täuschung.

verschiedene Linien verschieden. Weiter bemerkt man, daß von den Hauptdubletten aller Sulfidphosphore immer die Bande mit größerer Wellenlänge größere Intensität und Schärfe besitzt und endlich, daß alle Linien mit höherem Molekulargewicht der Grundsubstanz etwas breiter und verwachsener werden. Die Lage der einzelnen Linien gibt Tab. 1 in $\mu\mu$ an, daneben in Klammer die von Hrn. Tomaschek veröffentlichten Werte.

Tabelle 1.

Phosphor[1]:		MgS	CaS	SrS	BaS
Teilgruppe	Linie Nr.	beobachtete Wellenlänge in $\mu\mu$:			
a	1	667	665 (668—664,5)	660 (661)	658—650 (658—651)
	2	663	658 (663—656,5)	654 (656)	639—648 (640—649)
	3	657 (656)	649 (654—648,5)	647 (647)	
	4	653 (652)	644 (647—642.5)	643 (642)	
	5		637		
	6		633		
b	1	622	613,5 (616)	610,5 (611)	609 (608—610)
	2	618	609 (611)	606	604
	3	614	606,5 (608)	604,0 (605)	602,5 (603,5)
	4	610 (610,5)	601,5 (601,5)	600,0 (600)	599 (599,5)
	5	606,5	598 (598)	597 (597)	596 (596)
	6	604 (604,5)	595 (595,5)	593,5	593 (593)
	7	601			
	8	597,5			
c	1	583	577 (577,2)	574,5 (574)	573 (573,5)
	2	577	572,5 (573)	571,5	571 (571,5)
	3	573,5 (573,5)	570,0 (570)	569 (568)	567,5 (568)
	4	568,5 (569)	565,5 (566)	564,5 (564,5)	564,0 (564)
	5	563,5	562,5 (563)	561	558,5 (558)
	6	559	560,5 (561)	558,5 (559)	556 (556)
	7		556,5 (556,7)	555,5 (555)	

Die Fig. 3 zeigt im Bereiche der Hauptdubletten mittels Schaulinien die Verschiebung als fast lineare Funktion des Molekulargewichtes des Erdalkalisulfides, während sich beim Magnesiumsulfid das abweichende Verhalten des Magne-

1) Die Numerierung der Linien ist dieselbe wie in Fig. 2. Die Haupt. dubletten sind fett gedruckt. Bei Linien, welche bereits R. Tomaschek aufgefunden hat, wurden dessen Wellenlängenbestimmung in Klammern beigesetzt.

siums gegenüber der Erdalkalien in einem Knick zu erkennen gibt.

Daß der ganze Komplex des diskontinuierlichen Spektrums als eine Bande im Sinne Lenards funktioniert, ersieht man aus folgendem: Die verschiedensten schmelzbaren Zusätze bewirken immer das Erscheinen aller drei Teilgruppen; wird nun ein Samariumphosphor mit günstigstem Metallgehalt zuerst mit schwachem, dann immer stärker werdendem erregenden Licht bestrahlt, so erscheinen, beobachtet während der Er-

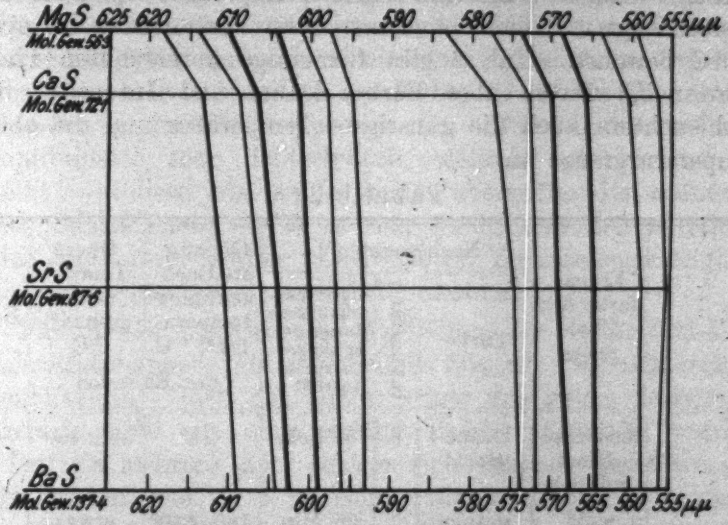


Fig. 8. Schaulinien zur Darstellung der Violettverschiebung der Phosphoreszenzbanden der Samariumsulfidphosphore als Funktion des Molekulargewichtes der Grundsubstanz.

regung, zuerst die starken Hauptdubletts der Teilgruppe α—b und α—c schwach, werden entsprechend der Zunahme des erregenden Lichtes heller und deutlicher, bald tritt auch die α—a-Gruppe auf und die hellsten Satelliten, endlich bei intensivster Erregung auch die allerschwächsten Banden. Die gleiche Art des Anklingens ist zu beobachten, wenn bei gleichbleibender Intensität des erregenden Lichtes während der Bestrahlung ein Samariumphosphor bis zur günstigsten Temperatur erhitzt wird, jedoch unter der Voraussetzung, daß die Lichtstärke nicht an und für sich schon den Phosphor bei Zimmertemperatur bis zum Erscheinen aller Banden erregt. Das gleiche Bild des Anklingens, das bei ein und demselben Phosphor

durch Variation der Temperatur bei gleichartiger Anregung statthat, zeigt sich in der Art des Auftretens der Linien, wenn Temperatur und erregende Lichtintensität konstant gehalten werden, jedoch der Samariumgehalt im Phosphor bei sonst gleichen Herstellungsbedingungen (Zusatz, Glühdauer usw.) variiert wird. Wie diese Beziehungen zur quantitativen Bestimmung des Samariums verwendet werden können, wird in einer späteren Arbeit gezeigt werden. Eine Ausnahme in bezug auf den Temperatureinfluß scheint der MgSSm-Phosphor zu machen, welcher schon bei Zimmertemperatur optimale Intensität zeigt und diese ohne merkliche Veränderung bis etwa 300° C bewahrt. Tab. 2 gibt für einige untersuchten Phosphore nebst Daten über Farbe, Dauer und Intensität des Nachleuchtens auch die günstigste Temperatur und die obere Temperaturgrenze an.

Tabelle 2.

Art	Eigenfarbe des Phosphors	Nachleuchten[1])			Günstigste Beobachtungstemperatur[3]) ° C der Emission	Obere Temperaturgrenze[3]) ° C der Emission	Bemerkung
		Farbe	Intensität[2])	Durchschnittliche Dauer des Abklingens bis zur Intensität 1			
MgSSm	zart rosa oder gelblich	karmesinrot	6	50 Sek.	18°	über 360°	Beim Erhitzen wird der rosa Phosphor gelblich und verliert an Intensität
CaSSmLi	weiß	orange	7	28 Min.	180—240°	etwas über 360°	
SrSSmLi	gelblichweiß	gelborange	7	26 Min.	140°	276—280°	
BaSSmK	gelblichweiß	goldgelb	7	6 Min.	120°	135—140°	
$\left[\underset{1}{Ca}\underset{3}{Sr}\right]SSm_{0{,}07} + LiF_{(30)}$	gelblichweiß	gelborange	8	1 Stunde	etwa 160°	etwa 340°	

4. Beeinflussung der relativen Intensitäten der einzelnen Linien und deren Erklärungsmöglichkeiten.

Untersucht man die Intensitäten der einzelnen Linien, so fallen besonders bei den Ca- und Sr-Phosphoren große Unter-

1) Nach Erregung mit Tageslicht bei Zimmertemperatur.

2) Etwa 1 Sek. nach Erregung, gemessen schätzungsweise nach der von P. Lenard benützten 8stufigen Skala.

3) Während Belichtung mit Ultraviolett.

schiede auf, wenn mit Licht verschiedener Beschaffenheit erregt wird, so z. B. ist das Hauptdublett der Teilgruppe α—c bei Erregung mit Kohlenbogenlicht viel heller als das der Teilgruppe α—b, während bei Erregung mit einer Quarzquecksilberdampflampe oder mit einer Wolframbogenlampe das Umgekehrte eintritt.[1]) Es scheint auch das Verhältnis der Intensitäten der einzelnen Banden untereinander zum Teil von der Art und Menge des schmelzbaren Zusatzes abzuhängen, soweit okulare Schätzungen es beurteilen lassen. (Dabei wurden alle Beobachtungen bei Zimmertemperatur unter möglichst gleichartigen Bedingungen vorgenommen.) Endlich wurden auch relative Helligkeitsänderungen einzelner Linien beim Erhitzen beobachtet, so z. B. wird in der Nähe des oberen Momentanzustandes in der Teilgruppe αc die diffuse Linie c—4 der Hauptdublette sehr lichtschwach, während gleichzeitig der Satellit c—6 diese jetzt an Intensität übertrifft. Bei aufmerksamer Beobachtung ergibt es sich somit, daß den einzelnen Linien trotz ihrer vorher beschriebenen Zusammengehörigkeit doch eine gewisse Selbstständigkeit zukommt.

Für dieses merkwürdige Verhalten der Samarium-Erdalkalisulfidphophore gibt es jedenfalls folgende zwei Erklärungsmöglichkeiten: Nach der ersten müsse das ganze Emissionsspektrum nicht als eine einzige Bande aufgefaßt werden, sondern als mehrere, aber schwer zu trennende diskontinuierliche Banden, wie sie z. B. beim Praseodym bereits bekannt und daselbst sehr leicht zu unterscheiden sind. Die Erregungsverteilung dieser einzelnen Samariumbanden müssen sehr nahe beieinander liegen und machen sich auch die schmelzbaren Zusätze durch die jeweilig etwas größere oder geringere Intensität der einzelnen Linien kaum bemerkbar. Da ein Unterschied in der Dauer des An- und Abklingens bei Zimmertemperatur infolge der geringen Intensität der einzelnen Linien bisher nicht festgestellt werden konnte, könnte zur Trennung

---

1) Diese Intensitätsänderung wurde an einem Samariumphosphor bereits von Kowalsky und Hauer beobachtet. Eine Erklärungsmöglichkeit sieht Hr. Tomaschek in einer lokalen Temperaturerhöhung der Zentren (Ann. d. Phys. 75. S. 572. 1924). Dabei ist es jedoch schwer einzusehen, weshalb gerade nur gewisse Linien heller werden sollten und nicht alle zugleich, wenn doch das ganze Spektrum als eine Bande aufgefaßt wird.

der einzelnen Banden nur noch das beobachtete verschiedene Temperaturverhalten der Linien nahe dem oberen Momentanzustande herangezogen werden.

Eine zweite, ganz plausible Erklärung dieser Intensitätsschwankungen einzelner Linien, verursacht sowohl durch die Erregung mit verschiedenartigem Lichte wie auch durch die Temperaturänderungen des Phosphors, führt zum Schluß, daß das verwendete Samarium nicht ein einheitliches Element, sondern ein Gemenge mindestens zweier Elemente ist, welche in dem Phosphor, jedes für sich, ein eigenes spezifisches Spektrum besitzen. Es wäre dann das beobachtete Spektrum mehreren Metallen zugehörig, von denen jedes eine etwas andere Erregungsverteilung und Temperaturverhalten besäße, wodurch die Erscheinung ganz ungezwungen verständlich würde. Dabei wäre wohl an jene seltenen Erden zu denken, die bisher auf ihre Aktivität noch nicht untersucht, oder überhaupt noch unbekannt sind, z. B. Eu, Ds, Tu und Ho oder das Element mit der Atomnummer 61. Vergleichende Beobachtungen an Phosphoren mit Samarium verschiedener Herkunft, eventuell unter Berücksichtigung der Erregungsverteilung und Temperaturverhalten jeder einzelnen Linie würde hierüber nähere Auskunft geben können.

5. Sauerstoffphosphore und deren Emissionsspektren. Darstellung luminescierender Oxyde des Berylliums und Magnesiums.

Um auch die Emissionsspektren der Samariumoxydphosphore untereinander vergleichen zu können und um zu sehen, ob sich bei diesen ähnliche Gesetzmäßigkeiten ergeben würden, wurde versucht, außer den bereits gut bekannten CaOSm-Phosphor auch jene der übrigen Erdalkalien, sowie des Magnesiums und des Berylliums zu erzeugen. Einige Versuche, das Herstellungsverfahren für Erdalkalisauerstoffphosphore nach F. Schmidt[1]) auch beim MgO und BeO anzuwenden, ergaben keine brauchbaren Präparate, jedoch gelang es, die als notwendig erkannte innigste Vermengung und Annäherung der Bestandteile auf folgende Art zu erreichen.

Es wurden die Chloride $MgCl_2 + 6H_2O$ und $BeCl_2 + 4H_2O$ im destillierten Wasser gelöst und mit der entsprechenden

1) Ferd. Schmidt, Ann. d. Phys. **63.** S. 289. 1920.

Menge Samarium (gewöhnlich auf 1 g $MgCl_2$ bzw. $BeCl_2$ 0,8 mg Sm) versetzt. Diese Magnesiumchloridlösung wurde als solche allein, die Berylliumchloridlösung noch mit einem Zusatz von LiCl, NaCl oder CsCl und zwar auf 1 g BeCl 6 mg des Salzes — zur Trockne verdampft und langsam bis zur Rotglut erhitzt. Bei höherer Temperatur wird Wasser und Salzsäure abgegeben, es bleibt MgO bzw. BeO zurück. Während bei den Berylliumoxydphosphoren sich die Zugabe verschiedener schmelzbarer Zusätze als sehr günstig erwiesen hat, gelang es beim Magnesiumoxyd nicht, damit lumineszierende

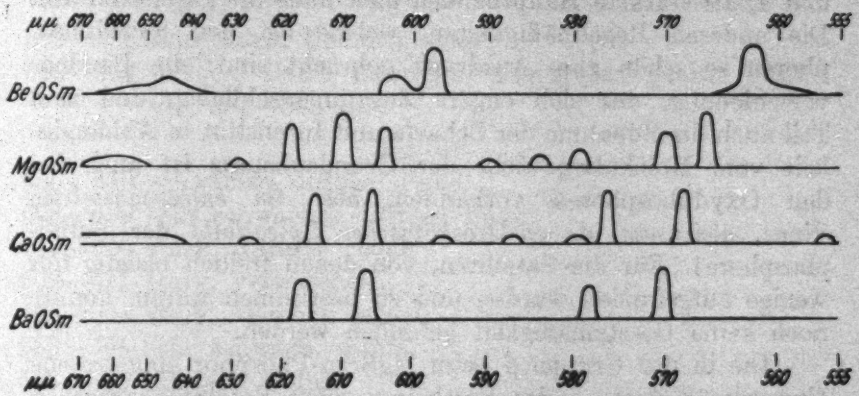


Fig. 4. Lumineszenzspektren vom Samarium in den Oxyden des Be, Mg und der Erdalkalien. Ordinaten wie in Fig. 1.

Präparate zu erhalten. Wurde jedoch das Magnesiumchlorid ($MgCl_2 + 4H_2O$) nur so lange geglüht, bis die Umwandlung zu Magnesiumoxyd gerade nicht ganz beendet war und die restlichen Spuren von $MgCl_2$ als schmelzbarer Zusatz wirkten, so gelang es, gut lumineszierende Präparate zu erhalten. Nach einigen Vorversuchen kann man bald die günstigste Glühdauer finden, sie richtet sich nach der verarbeiteten Menge, Ofentemperatur, Tiegelform usw. Bei den BeOSm-Phosphoren hat die Glühdauer wenig Einfluß, auch bleiben diese an der Luft völlig unverändert, wogegen die MgOSm-Phosphore wegen des restlichen $MgCl_2$ sehr hygroskopisch sind und deshalb gut eingeschlossen werden müssen. Beide bilden weiße, ziemlich lockere, krümelige Massen, welche nach Erregung 10—15 Sek. schwach grünlichgelb nachleuchten. Beobachtet man während der Erregung, so erscheint im Spektroskop sehr hell das aus

schmalen Banden bestehende Spektrum in einer Anordnung, wie es Fig. 4 darstellt. Betrachtet man Fig. 4 im Zusammenhang mit Fig. 2, so zeigt es sich, daß die Spektren der Sauerstoffphosphore im allgemeinen ähnlichen Charakter tragen wie die Sulfidphosphore. So ist vor allem die typische dreiteilige Gruppierung vorhanden, nur kommt diese hier nicht so zur Geltung, weil z. B. das schärfere Hervortreten der Satelliten, die Auflösung der langwelligsten Gruppe usw. jedenfalls infolge zu geringer erregender Intensität noch nicht gelang.

Als weitere Charakteristik treten in den Teilgruppen α_b und α_c als stärkste Hauptbanden gleichfalls die Dubletten auf. Die anderen Regelmäßigkeiten, welche bei den Sulfidphosphoren so schön zum Ausdruck gebracht sind: die Bandenverschiebung, das sich engere Zusammenschließen und zum Teil auch die Zunahme der Schärfe und Intensität in Abhängigkeit vom Molekulargewicht der Grundsubstanz ist auch bei den Oxydphosphoren vorhanden, *aber im entgegengesetzten Sinne, gleichsam als spektroskopisches Spiegelbild* der Sulfidphosphore! Für die Satelliten, von denen freilich bislang nur wenige aufgefunden wurden und zu bestimmen waren, konnte noch keine Gesetzmäßigkeit gefunden werden.

Die in der Gruppe β beim MgSSm-Phosphor eingetretene Unregelmäßigkeit — das Erscheinen eines Satelliten zwischen den Hauptdubletten — ist beim MgOSm-Phosphor noch auffallender geworden. Bei vergleichender Beobachtung der CaOSm- und SrOSm-Spektren wurde von R. Tomaschek wohl ein Verwaschenwerden des letzteren gegenüber des ersteren konstatiert, Lagenveränderungen der Banden jedoch nicht mit Sicherheit festgestellt[1]), wogegen bei den BaOSm-Phosphoren zwar ein eigenartiges Spektrum gefunden wurde, jedoch nicht bei Licht-, nur bei Kathodenstrahlenerregung. Es ist mir nun gelungen einen im Lichte der U. V.-Bogenlampe erregbaren BaOSm-Phosphor herzustellen, an dem zwar lichtschwach, doch unzweifelhaft die Hauptdubletten beobachtet werden konnten. Da hierbei ein weiter Spalt verwendet werden mußte und die Intensität des erregenden Lichtes zum deutlichen Hervortreten des Phosphoreszenzspektrums nicht genügte, war nur so viel festzustellen, daß die Hauptbanden in nächster Nähe der analogen CaOSm-Banden zu suchen sind. Die vermutliche

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. I. S. 119. 1924.

Lage derselben und ihre relativen Intensitäten sind aus Fig. 4 zu ersehen. Der BaOSm-Phosphor hat folgende Zusammensetzung: $BaCO_3$ 3 g, $Ba(NO_3)_2$ 1 g, Li_2CO_3 0,05 g, Sm 0,25 mg, 20′ Rotglut.

Bei den neu aufgefundenen Phosphoren wurden folgende Banden beobachtet:

λ $\mu\mu$	**BeOSm.**
640—650	mittelstarkes Band, Maximum bei 645 $\mu\mu$, verwaschene Ränder bis 635 und 665 $\mu\mu$.
602—605	stark, im diffusen Zusammenhang mit folgendem Band.
595—598	sehr stark, ziemlich scharf.
558—564	diffuses Band, darin gut abgegrenzte starke Bande von 561—563 $\mu\mu$.
	MgOSm.
650—670	schwaches diffuses Band.
628—630	sehr schwaches diffuses Band.
617—620	stark, diffuses Band.
609—611	stark, verwaschen.
603—604	stark, ziemlich scharf.
589—591	sehr schwach, diffus.
583—585	schwach diffus.
579—581	etwas stärker als vorhergehendes, diffus.
569—571	mittelstark, diffus.
565—566	sehr stark, ziemlich scharf.

Der Versuch, einen CaO-Phosphor zu erregen, mißlang mangels der dazu notwendigen Intensität des U. V.-Lischtes. Die Zeichnung dieses Spektrums in Fig. 4 wurde nach vorhandenen Beschreibungen gemacht[1]), leider waren nirgends die relativen Intensitäten der einzelnen Banden der Dubletten angegeben.

6. Ergebnis aus dem Vergleich der S- und O-Phosphore.

Zu den vorliegend angeführten Lageänderungen der Phosphoreszenzbanden konnte in bezug auf Richtung, Regelmäßigkeit und Größe derselben bei Phosphoren mit anderen Schwermetallen kein Analogon gefunden werden. Was bedingt nun

1) R. Tomaschek, a. a. O.; G. Urbain, Ann. d. Chem. u. Phys. 18. S. 222. 1909.

all diese Erscheinungen? Da muß wohl als gesichert folgendes gelten, was sich beim Anblick der Fig. 2 und 4 sogleich aufdrängt: 1. Die Diskontinuität des Spektrums liegt zweifellos in der besonderen Beschaffenheit des Samariumatoms, denn dieses besitzt bekanntlich mit anderen seltenen Erden (z. B. Er, Eu, Nd, Pr usw.) auch die Eigenschaft, in Lösung und als festes Salz ein charakteristisches, aus sehr schmalen Banden bestehendes Absorptionsspektrum zu zeigen. 2. Die Lage der Banden ist sehr wesentlich durch das Molekulargewicht der Grundsubstanz bedingt, wobei 3. der Sinn der Verschiebung, ob gegen längere oder kürzere Wellenlängen, durch das Gattungsatom bestimmt wird. Den Grund der Verschiebung hat R. Tomaschek[1]) unter gewissen Annahmen zu erklären versucht und eine Formel angegeben, mit welcher sich die Größe der jeweiligen Verschiebung eventuell berechnen lassen sollte. Die Bestimmung der Konstanten ist jedoch mangelhaft und, soweit sie überhaupt vorliegen, noch viel zu ungenau, um die Richtigkeit der Formel daraufhin zu überprüfen.

Die sehr wichtige Frage, welcher engere Teil des Phosphors bzw. des Zentrums der Träger des Lumineszenzvorganges ist, scheint mir in erster Linie beantwortet werden zu müssen. Ich habe versucht, diese Frage auf experimentellem Wege zu lösen und zwar hauptsächlich durch Beobachtungen an Samariummischphosphoren.

7. Sulfidmischphosphore.

Unter Mischphosphoren sind jene Phosphore zu verstehen, deren Zusammensetzung nicht aus einerlei Atomen: des Metalles der Grundsubstanz, der Gattungsatome und des wirksamen Metalles bestehen, sondern verschiedene Arten dieser drei Hauptbestandteile in allen möglichen Kombinationen enthalten können und bei denen die Vermengung noch vor der chemischen Reaktion, dem Glühen, stattgefunden hat. Um einfache Formeln für die Mischphosphore zu erhalten, schlage ich vor, die elektropositiven Bestandteile der Grundsubstanz,

1) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 595. 1924. Die vorliegende Untersuchung, der eine größere Menge Beobachtungen zugrunde liegen und welche sich auf ein umfangreicheres Zahlenmaterial stützt, führt zu etwas anderen Schlüssen, worüber in einer späteren Arbeit berichtet werden soll.

die Gattungsatome und die wirksamen Metalle der Reihenfolge nach mit ihren chemischen Symbolen in drei Gruppen geordnet, anzuschreiben. Unter den Symbolen der 1. und 2. Gruppe setzt man, wo es zum Verständnis notwendig erscheint, das Mengenverhältnis der Grundsubstanzen zueinander, unter der 3. Gruppe die in Milligramm ausgedrückte, auf 1 g Grundsubstanz kommenden Metallmengen, am Ende fügt man die Formel für den schmelzbaren Zusatz bei und darunter in Klammern wiederum das Gewicht in Milligramm, bezogen auf 1 g Grundsubstanz. So kann mit einem Blick die Zusammensetzung des Phosphors übersehen werden, z. B. an den nachstehenden Formeln je eines Metall-, Grundmetall- und Gattungsmischphosphors:

$$CaS\left[\begin{matrix}Bi & Sm\\ 0{,}01 & 0{,}02\end{matrix}\right] + \underset{(15)}{Na_2SO_4}, \qquad \left[\begin{matrix}CaSr\\ 1\ \ 2\end{matrix}\right]SSm_{0{,}02} + \underset{(5)}{LiF},$$

$$Ca\left[\begin{matrix}S & O\\ 10 & 1\end{matrix}\right]Sm_{0{,}01} + \underset{(10)}{Li_2CO_3}.$$

An Mischphosphoren wurden schon mancherlei Erscheinungen bemerkt, so z. B. fand Lenard[1]) ein Zurückdrängen der Phosphosreszenz geringer Spuren eines Metalles bei Gegenwart eines anderen in größerer Menge vorhandenen und daß dauernde Banden die weniger deuernden schwächen. R. Tomaschek[2]) untersuchte Gattungsmischphosphore der Formel:

$$Ca\left[\begin{matrix}S & O\\ 20 & 1\end{matrix}\right]Sm_{1{,}2} + \underset{(50)}{NaF} + \underset{(20)}{K_2SO_4}$$

und fand ihr Verhalten in mancher Beziehung anders als die der einfachen Phosphore. Mischphosphore eignen sich besonders gut zu Untersuchungen, wenn analoge Banden verschiedener Metalle unter ganz gleichen Bedingungen (Temperatur, Dielektrizitätskonstante usw.) beobachtet werden müssen, deshalb benützte F. Schmidt[3]) bei seinen Arbeiten einen Metallmischphosphor $CaS\left[\begin{matrix}Cu & Mn\\ x & y\end{matrix}\right] + \underset{(30)}{Na_2SO_4} + \underset{(30)}{CaF_2}$. Eine systematische gründliche Untersuchung der Mischphosphore steht noch aus. Ich versuchte nun, aus spektroskopischen Beob-

---

1) P. Lenard, Ausleuchtung und Tilgung. Heidelberg A 8. III. S. 32. Note 217.

2) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. 75. S. 127. 1924.

3) F. Schmidt, Ann. d. Phys. 74. S. 368. 1924.

achtungen an Sulfidmischphosphoren auf die chemische Konstitution der Zentren zu schließen.

Angenommen, daß jedes Zentrum eine bestimmte chemische Verbindung ist oder wenigstens eine solche enthält und an deren Aufbau auch Atome des Grundmaterials teilnehmen, so müßte sich in einem solchen Molekül bei einem Kalziumsulfidphosphor die Kalziumatome durch das chemisch außerordentlich ähnliche Strontiumatom ersetzen lassen; natürlich würde ein so gebildetes Zentrum ein etwas anderes Spektrum emittieren, da verschiedene chemische Verbindungen niemals ein völlig gleiches Emissionsspektrum besitzen.

Ich habe Mischphosphore der Zusammensetzung

$$\underset{n\ m}{[CaSr]}SSm_{0{,}08} + \underset{(80)}{LiF}$$

dargestellt derart, daß noch vor der chemischen Reaktion entsprechende Mengen CaO und SrO mit dem notwendigen Quantum Schwefel und dem vorpräparierten Zusatz verrieben und dann erst geglüht wurden.

Im Phosphoreszenzspektrum dieser Grundmetallmischphosphore erscheinen *nicht die Banden des CaSSm und SrSSm-Phosphors gleichzeitig nebeneinander, sondern es wird nur ein einfaches Spektrum emittiert*, im Aussehen und dem Charakter nach ganz gleich beschaffen wie die der einfachen Phosphore, nur, entsprechend der prozentualen Zusammensetzung der Grundmasse etwas verschoben, doch so, daß es eine bestimmte Lage zwischen den normalen Spektren der einfachen Phosphore einnimmt.[1]) Vermengt man dagegen CaSSm und SrSSm-Phosphore im fein pulverisiertem Zustande, so zeigen diese „Gemengphosphore" (nicht Mischphosphore!), wie zu erwarten, die Spektren der Einzelphosphore unbeeinflußt voneinander in voller Reinheit. Die Hauptdubletten im Grüngelb und Orange sind deutlich getrennt und steht die Intensität der einzelnen Linien in Abhängigkeit von der Menge und Intensität der zugehörigen Phosphore. Wie man sieht, sind diese „Gemengphosphore" grundsätzlich verschieden von den „Mischphosphoren".

---

1) Soweit bisher die Untersuchungen reichen, scheinen die Schwingungszahlen der Intensitätsmaxima der Banden sich nicht linear mit der prozentuellen Zusammensetzung der Phosphore zu ändern.

Die Intensität und Dauer des Nachleuchtens ist bei den Mischphosphoren größer, besonders gut zeigen sich jene, die CaS und SrS im Verhältnis 1 : 3, 1 : 2 oder 1 : 1 enthalten. (Ähnliche Intensitätszunahme findet sich auch z. B. beim $\left[\underset{1\ 2}{CaSr}\right]\underset{0,2}{Bi} + \underset{(40)}{Na_2SO_4}$.) Die einzelnen Linien sind zwar etwas breiter, aber auch bei engstem Spalt, bei dem die *D*-Linien getrennt haarscharf zu sehen sind, macht sich doch keine Spur einer Auflösung bemerkbar. Die relativen Intensitäten der einzelnen Banden untereinander scheint bei einfachen Phosphoren nicht wesentlich anders zu sein. Die Temperaturlage dieser Mischphosphore und zwar die günstigste Temperatur und die obere Temperaturgrenze liegen zwischen denjenigen der Endglieder (CaSSm und SrSSm), der obere Momentanzustand etwas höher verschoben, wie es auch zufolge der größeren Intensität zu erwarten ist. Tab. 2 zeigt einige Eigenschaften einfacher Sulfidphosphore und eines Mischphosphors.

Bemerkenswert sind die an Mischphosphoren leicht zu beobachtenden relativen Helligkeitsänderungen einzelner Linien beim Erhitzen, so z. B. das Hellerwerden eines Satelliten gegenüber der benachbarten diffusen Hauptlinie, wie es bereits unter 4. beschrieben wurde.

8. Einfluß inaktiver Stoffe auf die Phosphoreszenz. Zusammenhang zwischen Lumineszenzspektrum und chemischer Konstitution.

Wir haben also in den SrCaSSm-Phosphoren unzweifelhaft Verbindungsglieder zwischen den SrS- und CaSSm-Phosphoren gefunden. Würde es sich hier nur um eine Wirkung des Grundmaterials in der Art eines Lösungsmittels handeln, so müßten sich auch bei Zugabe anderer Stoffe die Lage der Linien ändern, was aber niemals zu beobachten war. Es wurden Phosphore mit großen Mengen (bis zu 50 Proz. des Gewichtes) inaktiven weißen Füllmaterial (MgO, ThO_2 usw.) hergestellt, dabei wohl ein Einfluß auf die Intensität und Schärfe wahrgenommen in dem Sinne, daß Stoffe mit kleinem Molekulargewicht Intensität und Schärfe der Banden mehr zu schädigen schienen als jene mit hohem; die Lage der Banden aber blieb immer unverändert. Man muß daher folgern, daß die spektrale Lage der analogen Phosphoreszenzbanden den Zusammenhang mit der chemischen Konstitution des Phosphors zum Ausdruck bringt und zwar

auch derart, daß der Ersatz eines jeden Kalziumatoms im wirksamen Zentrum eines CaSSm-Phosphors durch ein Strontiumatom bzw. eines jeden Strontiumatoms im wirksamen Zentrum eines SrSSm-Phosphors durch ein Kalziumatom, sich durch eine Änderung des Emissionsspektrums bemerkbar macht und diese um so stärker wird, je größer die mögliche Zahl der Substituenten wird. *Es zeigt sich somit ein Weg, der uns gestattet, die Anzahl jener Erdalkaliatome zu erschließen, welche infolge ihrer chemischen Bindung an das Samariumatom die Schwingungszahl der Banden beeinflußt.* Da dies jedenfalls nur eine kleine Zahl sein dürfte (vermutlich entsprechend dem Maximalwert der Koordinationszahl eines Elementaratoms höchstens gleich sechs bis acht), und, weil jeder bestimmte Molekularkomplex nur ein Spektrum mit bestimmten Wellenlängen emittieren kann, so ergibt sich der Schluß, daß sich die spektrale Lage der Maximalintensität der Banden bei diesen Mischphosphoren nicht kontinuierlich, sondern nur sprungweise ändern dürfte, und zwar werden analoge Banden so viele verschiedene Lagen einnehmen als Erdalkaliatome im Zentrummolekül substituiert werden können.

9. Luminessierende Sulfate und deren Emissionsspektren.

Um näheren Aufschluß über den eigentlichen Träger des Emissionslichtes zu erhalten, muß man vor allem beachten, daß einem Metall als solchem keine bestimmte Phosphoreszenz zugeschrieben werden darf, sondern nur in einer gewissen Grundsubstanz. Spuren von Samarium zeigen nämlich auch in anderen Körpern, z. B. in CaF_2, ZnS, $CaSO_4$ usw. bei Erregung mit U. V.-Licht schmale Bandenfluoreszenz in ganz eigenartiger Gruppierung, welche wahrscheinlich dem auch als Fluorid, Sulfid, Sulfat usw. darin verteiltem wirksamen Metalle zukommen. Zeigen nun solche Spektren auch die charakteristischen Bandenverschiebungen mit Änderung des Molekulargewichtes der Grundsubstanz in annähernd gleicher Größenanordnung und Regelmäßigkeit und im gleichen Sinne, dann kann der Beweis als erbracht angesehen werden, daß nur infolge der Bindung des Samariumatoms an das Gattungsatom (zum Fluorid, Oxyd, Sulfat, Sulfit usw.) die typische Form der Emission entsteht, so, wie es wohl als sicher angenommen wird, daß z. B. die verschiedenen Fluoreszenzspektren der

Uranylverbindungen nicht dem Atom Uran als solchem, sondern dem Molekül der jeweiligen Verbindung zukommen müssen. Um darüber Beweise zu erlangen, wurden folgende Präparate hergestellt. Einerseits wurde eine Lösung von 3 g $MgSO_4$ im Wasser mit 6 mg Samariumsulfat eingedampft, mit 0,015 g Natriumfluorid verrieben und etwa 5 Minuten geglüht, andererseits wurde eine konzentrierte, mit Samariumnitrat verunreinigte Bariumnitratlösung mit Schwefelsäure gefällt, der Niederschlag mit etwas Lithiumchlorid versetzt und gleichfalls 5 Minuten geglüht. Diese beiden Präparate zeigen während

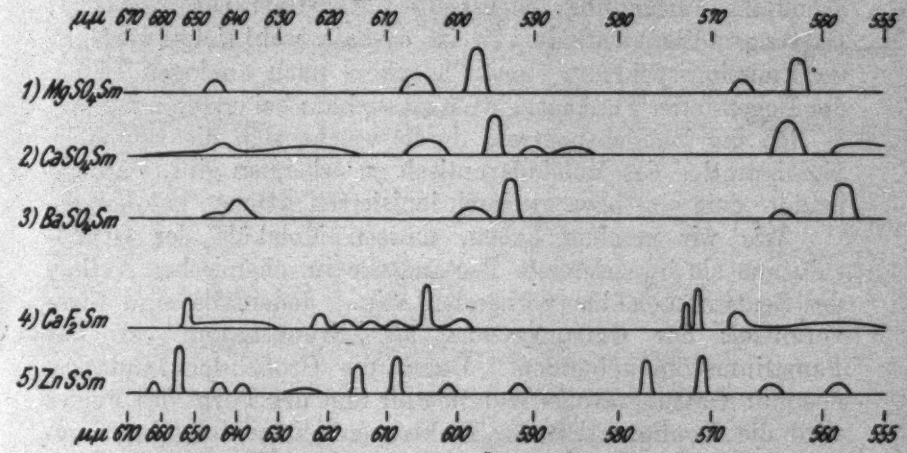


Fig. 5. Lumineszenzspektren vom Samarium in den Sulfaten des Mg, Ca und Ba, CaF_2 und ZnS. Nr. 2 und 4 nach Urbain, erregt mit Kathodenstrahlen, Nr. 5 nach R. Tomaschek. Ordinaten wie in Fig. 1.

der Erregung mit U. V-Licht deutlich die in Fig. 5 abgebildeten Spektren. In der Figur sind dazwischen (nach Angaben Urbains) das mit Kathodenstrahlen erregte Spektrum von $CaSO_4Sm$ dargestellt. Die Sulfate des Strontiums haben ähnliche Spektren wie die des Kalziums, es konnte aber mit den zur Verfügung stehenden Mitteln die Lageänderung nicht bestimmt werden.

Bei allen diesen stark fluoreszierenden, aber nur sehr schwach phosphoreszierenden Sulfaten zeigt sich im Lumineszenzlicht wieder das Charakteristische der früheren Samariumphosphore: einmal angedeutet die dreiteilige Gruppierung, dann die Doppelbänder und die Verschiebung mit erhöhtem

Molekulargewicht der Grundsubstanz im Sinne der Sulfidphosphore. Indessen entsprechen die Intensitäten der einzelnen Linien der Hauptdubletten den Sauerstoffphosphoren, d. h. die kurzwelligeren sind diffus und schwach, die anderen schärfer und lichtstärker.

10. Aufbau der Phosphoreszenzzentren.

Es bestätigt somit auch diese Beobachtung die Richtigkeit des Schlusses, daß als Träger der Emission nur jener Teil des Zentrummoleküls in Frage kommen kann, welcher die chemische Verbindung: wirksames Metall-Gattungsatom (bzw. Gattungsradikal) enthält. Es ist deshalb wohl sicher verfehlt, im Emissionsspektrum eines Phosphors nach analogen Linien der Bogen- oder Funkenspektren zu suchen: bei ersteren handelt es sich um Bandenspektren, durch welche sich die räumliche Konfiguration des Moleküls optisch zu erkennen gibt, während letztere dem ein- bzw. zweifach ionisierten Atomen zukommen.

Wie wir gesehen haben, müssen Moleküle der Grundsubstanz als integrierende Bestandteile im chemischen Aufbau des Zentrummoleküls vorhanden sein. Jedenfalls sind diese vermittels des Gattungsatoms als „Brückenatom" an das Samariumatom gebunden. Durch die Größe der Bindungsenergie: Gattungsatom-Grundmetall und der Form des Feldes wird die Konfiguration der Elektronenbahnen des Samariumatoms bestimmt und ihre Bewegungsfreiheit eingeschränkt, was sich sowohl in einer Verschiebung der Hauptdublette wie auch in kleinen Änderungen des Spektrums zu erkennen gibt.

Vergleicht man den Sinn dieser Verschiebungen analoger Banden mit der Bildungswärme der Grundsubstanzen, die als erste Annäherung der chemischen Bindungsenergie gelten kann, so ergibt sich jener auffallende Parallelismus, wie ihm Tab. 3 zeigt. Kleine Abweichungen, wie sie bei den mittleren Gliedern der Reaktionsgleichungen vorkommen, können ihre Ursache in der Unsicherheit der Beobachtungen haben oder sind dadurch bedingt, daß sich die Größe der chemischen Energie noch aus anderen Konstanten zusammenstzt, vor allem aus den Kernabständen und den Quantenbahnen. Die Ursache des auffallenden Wechsels der Intensität bei den Banden der Hauptdubletten kann seinen Grund in einer Orientierung der Moleküle haben. Diese hat zur Folge, daß jene Stellen der Elek-

tronenbahnen, welche infolge einer gegenseitigen Drehung oder Deformation zur Bandenemission besonders disponiert sind, eine größere oder kleinere Wahrscheinlichkeit zum Übergang auf eine andere Quantenbahn erlangen. Es muß dabei auch gleichzeitig eine Koppelung beider Banden der Hauptdubletten angenommen werden und zwar derart, daß immer ein Schärfer- und Hellerwerden der einen Bande, ein Lichtschwächer- und Diffuserwerden der anderen bedingt. Dies führt nun zur Anschauung, daß hier chemisch wirkende Kräfte in einer bestimmten Richtung gegeneinander orientiert sind.

Tabelle 3.

Reaktionsgleichung	Gemessen von:	Wärmeentwicklung in kg Cal.	Die Verschiebung analoger Banden erfolgt von	Anmerkung
$Mg + S = MgS$	Sabatier	79,4	Rot nach Violett	Aus Landolt-Börnstein: Physik.-chem. Tabellen. IV. Auflage.
$Ca + S = CaS$	Sabatier	90,8	Rot nach Violett	
$Sr + S = SrS$	Sabatier	99,3	Rot nach Violett	
$Ba + S = BaS$	Sabatier	102,5	Rot nach Violett	
$Mg + O = MgO$	v. Wartenberg	143,9	Violett nach Rot	
$Ca + O = CaO$	Moissan	145,0 (?)	Violett nach Rot	
$Sr + O = SrO$		128,44	Violett nach Rot	
$Ba + O = BaO$		126,38	Violett nach Rot	
$Mg + S + 4O = MgSO_4$	Thomsen	302,31	Rot nach Violett	
$Ca + SO_2 + 2O = CaSO_4$	Thomsen	261,36 (?)	Rot nach Violett	
$Sr + S + 4O = SrSO_4$	Thomsen	330,90	Rot nach Violett	
$Ba + S + 4O = BaSO_4$	Thomsen	340,2	Rot nach Violett	

Die neuen Resultate, welche in vorliegender Untersuchung in bezug auf die Konstitution der Zentren gebracht sind, liegen in der Einsicht, daß eine gewisse Anzahl Molekel der Grundsubstanz direkt mit dem Zentralatom verbunden sind. Diese Zone ist für die Lage der Emissionsbanden bestimmend. Weitere Anlagerungen, die eine 2., 3. usw. Zone um das Zentralmolekül bilden kann, werden nur für die Aufspeicherung jener lichtelektrischer Quanten Bedeutung gewinnen, welche bei Erregung aus der ersten Zone entweichen. Diese Zonen bestimmen dann im wesentlichen nur die Dauer der Phosphoreszenz und sind die Ursache der verschieden großen Energieisolation.

11. Thermische Emission und Phosphoreszenzintensität.

Bezüglich der Wirkung innermolekular elektrischer Kräfte, welche bei den Phosphoren auftreten, möchte ich auf den bemerkenswerten Zusammenhang hinweisen, welcher zwischen der Phosphoreszenzintensität bei den CaSrSSm-Mischphosphoren und den einfachen Phosphoren gegenüber der thermischen Emission elektrisch geladener Teilchen[1]) aus einfachen Erdalkalioxyden (bzw. Sulfiden) und von Gemengen solcher besteht. Es erweist sich also, daß ein Atom bei Anlagerung fremder Atome unter Umständen mehr Elektronen emittieren und besser zur lichtelektrischen Erregung und Lichtemission veranlaßt werden kann, als wenn es sich unter gleichartigen Atomen befindet.

Auf die Vorstellungen einzugehen, welche man sich vom Mechanismus des Phosphoreszenzvorganges macht, glaube ich verzichten zu können, da diese von P. Lenard und R. Tomaschek bereits ausführlich geschildert worden sind.

Zum Schlusse möchte ich Hrn. Prof. H. Benndorf für die Gewährung aller Unterstützungen aus den Mitteln des Institutes zu dieser Untersuchung und sein Interesse an dieser Arbeit meinen besten Dank aussprechen. Gleichfalls danke ich auch an dieser Stelle Hrn. Priv.-Dozent Dr. E. Rumpf und Frl. Dr. A. Székely, die mich öfters in liebenswürdiger Weise unterstützt haben.

Graz, Physikalisches Institut, November 1925.

---

1) H. S. Spanner, Ann. d. Phys. 75. S. 609. 1924.

(Eingegangen 18. Januar 1926.)

5. *Zur Theorie der Röntgenreflexion; von Ivar Waller.*

Der Übergang von dem bei einem kleinen Kristallstück gültigen Gesetz für die reflektierte Intensität zum entsprechenden Gesetz bei einem großen, ideal regelmäßigen Kristall wird untersucht. Im Anschluß daran werden für verschiedene Fälle Reflexionsformeln eines idealen Kristalls aufgestellt.

In einer neulich erschienenen Arbeit hat Ewald[1]) gezeigt, daß die Intensität einer Röntgenspektrallinie, welche durch Reflexion an der ebenen Oberfläche eines großen, idealen (= vollständig regelmäßigen) Kristalls erzeugt wird, mit dem Strukturfaktor proportional ist. Nach der nur für ein kleines Kristallstück gültigen Laueschen Theorie sollte die Intensität mit dem Quadrat des Strukturfaktors proportional sein. Ewald hat zur Stützung seines Gesetzes insbesondere die Messungen von Bragg an Diamantkristallen herangezogen. Es scheint aber festzustehen, daß z. B. Steinsalz dem Gesetz „Intensität proportional dem Quadrat des Strukturfaktors" besser folgt. Die Mosaiktheorie von Darwin, nach der ein größeres Kristallstück aus kleinen und ideal regelmäßigen, aber relativ zueinander ein wenig gedrehten Kristallelementen besteht, würde annäherungsweise das letzterwähnte Gesetz geben können, wenn die Kristallelemente hinreichend klein wären.[2]) Ich stelle mir hier die Aufgabe, dem Übergang vom einen Reflexionsgesetz zum anderen bei einem idealen Kristall möglichst allgemein zu folgen. Meine Überlegungen stütze ich auf diejenigen Reflexionsformeln eines idealen Kristalls, welche ich in einer neulich erschienenen Arbeit gegeben habe.[3])

---

1) P. P. Ewald, Phys. Ztschr. 26. S. 29. 1925.

2) C. G. Darwin, Phil. Mag. 43. S. 800. 1922; sowie W. H. u. W. L. Bragg, X-Rays and Crystal Structure, Fourth edition, p. 196.

3) I. Waller, Theoretische Studien zur Interferenz- und Dispersionstheorie der Röntgenstrahlen. Upsala Universitets Årsskrift 1925.

Darwin hat schon Betrachtungen angestellt, die in einem speziellen Fall (vgl. unten) des hier betrachteten Problems den meinigen nahe stehen.[1]) In diesem Fall würden meine Resultate unter den Voraussetzungen von Darwin mit seinen Resultaten übereinstimmen.

Die Betrachtungen dieser Arbeit habe ich auf den Fall eines durch die Reflexionslage gedrehten Kristalls bezogen, teils weil die entsprechende Messungsmethode wohl die wichtigste ist[2]), teils weil die zugehörigen theoretischen Betrachtungen besonders durchsichtig werden. Die Drehungsachse soll dabei auf der Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls senkrecht stehen. Es ist ferner angenommen, daß die einfallende Welle eben ist. Bei den praktischen Messungen ist die letztere Bedingung mit genügender Annäherung oft nicht erfüllt. Wenn es aber berechtigt ist, die einfallende Strahlung als ein Komplex von ebenen Wellen ohne Phasenbeziehungen zu betrachten, was wohl oft annähernd der Fall ist, sind unsere Betrachtungen natürlich noch verwendbar. Es wäre dann auch möglich, durch Integration über die verschiedenen Richtungen der einfallenden Welle analoge Formeln zu erhalten.

Es dürfte zweckmäßig sein, zunächst einige schon bekannte Formeln der Laueschen Theorie zu zitieren, und im Anschluß daran einige hier benutzte Bezeichnungen zu präzisieren.

Die Lauesche Theorie liefert bekanntlich, wenn von der Wärmebewegung der Atome abgesehen wird, als Wert der Interferenzintensität eines zusammengesetzten Gitters den Ausdruck[3])

$$J = \frac{I}{R^2} |\Phi|^2 T_0, \tag{1}$$

wobei T_0 ein Sinusprodukt ist, dessen scharfe Maxima die „Lauepunkte" geben. I ist die Intensität der einfallenden Röntgenstrahlung, R ist der Abstand vom Kristall zum „Aufpunkt". Φ charakterisiert das Streuungsvermögen der Basisgruppe des Gitters. Wenn λ die Wellenlänge der Röntgen-

1) C. G. Darwin, a. a. O., insbesondere § 4.
2) Vgl. Bragg, a. a. O.
3) Vgl. dazu M. v. Laue, Enz. d. math. Wiss. Bd. V, 3. S. 459.

strahlung, $\mathfrak{s}_0$ der Einheitsvektor in die Richtung der einfallenden Welle und $\mathfrak{s}$ derjenige in die Richtung vom Kristall zum Aufpunkt ist, so läßt sich Φ als die folgende Summe der Streuungsfaktoren φ, φ' usw. der einzelnen Atome darstellen:

$$\Phi = \varphi\, e^{i\varkappa \mathfrak{r}(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)} + \varphi'\, e^{i\varkappa \mathfrak{r}'(\mathfrak{s}-\mathfrak{s}_0)} + \ldots . \tag{1a}$$

Dabei ist $\varkappa = \frac{2\pi}{\lambda}$; die Vektoren $\mathfrak{r}$, $\mathfrak{r}'$ usw. charakterisieren die Lagen der Kerne der einzelnen Atome in der Basisgruppe. Wenn nicht anders gesagt wird, nehme ich im folgenden stets an, daß der elektrische Vektor der einfallenden Welle auf der Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls senkrecht steht. Das φ eines Atoms hat die folgende Bedeutung: Wenn das Atom von einer Röntgenwelle getroffen wird, welche am Orte P des Kerns des Atoms durch die Formel $\mathfrak{E}\, e^{i\omega t}$ dargestellt ist, so soll die zerstreute Welle in großem Abstand R von P gleich $(\varphi\, \mathfrak{E}/R)\, e^{i\omega(t - R/c)}$ sein.[1]) Wenn der elektrische Vektor in der Ebene der beiden Strahlen liegt, hat man in den Formeln $|\Phi|$ mit $|\Phi \cos 2\nu_0|$ zu ersetzen. Ferner sehe ich zunächst von der Wärmebewegung der Kristallatome ab.

Zur Anwendung auf praktische Fälle muß die Formel (1) bekanntlich durch verschiedene Integrationen vervollständigt werden. Diejenige Integration, welche sich auf die Untersuchungsmethode durch einen rotierenden Kristall bezieht, gibt[2])

$$\frac{E\,\omega}{I} = \frac{|\Phi|^2}{A^2}\, \frac{\lambda^3}{\sin 2\nu_0}\, \delta v\,. \tag{2}$$

E ist die gesamte Energie, welche reflektiert wird, wenn der Kristall mit der Winkelgeschwindigkeit ω durch die Reflexionslage rotiert wird. ν_0 ist der Braggsche Winkel für die in

1) φ ist offenbar wegen der Bewegungen der Elektronen im Atom mit der Zeit veränderlich. Von dieser Veränderung wird bei der Berechnung der Interferenzintensität im allgemeinen abgesehen. Eine gewisse Rechtfertigung dieses Verfahrens scheint mir darin zu liegen, daß die Strahlungen vieler Elektronen mit annähernd gleichen Phasen in den Interferenzmaxima zusammenwirken, was die Einführung des *Zeitmittelwertes von* φ motivieren könnte. In derselben Weise kann man z. T. rechtfertigen, daß der „Dopplereffekt", der wegen der Bewegungen der Elektronen auftreten muß, nicht berücksichtigt wird. Vgl. auch Hartree, Phil. Mag. 50. S. 289. 1925.

2) C. G. Darwin, a. a. O.

Frage kommende Reflexion. Δ ist das Volumen der Elementarzelle des Gitters, δv das Volumen des ganzen Kristallstücks.[1])

Der Ausgangspunkt für die Behandlung des aufgestellten Problems sollen diejenigen Lösungen des Reflexionsproblems des idealen Kristalls bilden, welche ich früher gegeben habe.[2]) Diese Lösungen beziehen sich auf Kristallstücke, welche die Form einer unendlich ausgedehnten, planparallelen Platte haben. Die einfallende Welle soll eben sein; nehmen wir an, daß sie die *obere* Seite der Platte trifft, so kann die reflektierte Welle entweder an der *oberen* Seite der Platte (*Fall A*) oder an deren *unteren* Seite (*Fall B*) austreten. Die Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls soll zunächst auf den Begrenzungsflächen der Platte senkrecht stehen. Die reflektierenden Netzebenen können mit diesen Begrenzungsflächen beliebige Winkel bilden; doch muß vorausgesetzt werden, daß die Glanzwinkel, welche der einfallende bzw. der reflektierte Strahl mit der Plattenebene bilden, keine extrem kleine Werte annehmen. Der nach dem Braggschen Gesetz berechnete Glanzwinkel mit den reflektierenden Netzebenen sei wie oben ν_0 und die daraus rein geometrisch berechneten Glanzwinkel der Primär- und der Sekundärwelle mit der Plattenebene Θ_0 und Θ_{10}. Die entsprechenden, im Spektrometer gemessenen Glanzwinkel Θ_m und Θ_{1m} weichen im allgemeinen ein wenig von Θ_0 und Θ_{10} ab; die Differenzen $\Theta_0 - \Theta_m$ und $\Theta_{10} - \Theta_{1m}$ (Korrektionen des Braggschen Gesetzes) lassen sich mit An-

1) Der numerische Wert von $|\Phi|/\Delta$ läßt sich bei der Annahme nahezu freier Streuelektronen approximativ sehr einfach ausdrücken. S sei der *Strukturfaktor*, d. h. das Verhältnis des wirklichen Wertes von Φ zu demjenigen Wert Φ_0, der sich ergeben würde, wenn die Elektronen der Basisgruppe nahezu in einem Punkt vereinigt wären. Dann ist annäherungsweise, wenn ϱ die Dichte des Kristalles ist,

$$\frac{|\Phi|}{\Delta} = |S| \cdot \frac{|\Phi_0|}{\Delta} = \alpha |S| \cdot \varrho \cdot 0{,}85 \cdot 10^{11}.$$

α ist das Verhältnis $2N_M/M$, wo N_M die Summe der Ordnungszahlen der Atome im Molekül und M das Molekulargewicht ist; α ist folglich für leichte Atome im allgemeinen sehr nahe gleich Eins. Die numerische Konstante stellt den Wert von $1{,}008\ e^3/2 m_H m e^3$ dar (e, m Masse bzw. Ladung eines Elektrons, m_H = Masse des Wasserstoffatoms).

2) I. Waller, a. a. O. Die Methoden von Ewald waren dabei von fundamentaler Bedeutung.

wendung des normalen Brechungsindex berechnen, wie ich früher gezeigt habe.[1]) Ich bezeichne die Glanzwinkel der einfallenden und reflektierten Wellen mit Θ und Θ_1 und setze $\Theta - \Theta_m = u$.

Im Falle A, den ich zuerst betrachte, geben meine Formeln (a. a. O., S. 110—112) bei Vernachlässigung der Absorption den folgenden Ausdruck für das Intensitätsverhältnis der austretenden und der einfallenden Welle

$$\frac{I_r}{I} = \frac{4\,|\,\Omega_1\,|^2}{\varepsilon^2 + (\varepsilon_d^2 - \varepsilon^2)\coth^2\left(\frac{\pi D}{\lambda \sin\Theta_1}\sqrt{\varepsilon_d^2 - \varepsilon^2}\right)}, \tag{3}$$

wobei

$$|\,\Omega_1\,| = \frac{\lambda^2}{2\pi}\cdot\frac{|\,\Phi\,|}{\Delta}, \quad \varepsilon = u\sin 2v_0, \quad \varepsilon_d = 2\,|\,\Omega_1\,|\sqrt{\frac{\sin\Theta_1}{\sin\Theta}} \tag{3a}$$

ist. Dabei bedeutet D die Dicke der Kristallplatte; Φ ist in S. 263 definiert. Wegen der Kleinheit von Ω_1 hat I_r/I nur für sehr kleine Werte von u einen merklichen Wert.[2])

Wenn nun das Kristallstück mit der Winkelgeschwindigkeit ω durch die Reflexionslagen gedreht wird, so wird pro Einheit des Querschnittes des nahezu parallelen Sekundärbündels im ganzen annäherungsweise der Energiebetrag $E = \int_{-\infty}^{+\infty} I_r \frac{du}{\omega}$ reflektiert. Wir führen die neue Veränderliche $\delta = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_d} = u\cdot\frac{\sin 2v_0}{\varepsilon_d}$ ein und erhalten dann

$$\frac{E'\omega}{I} = \frac{|\,\Phi\,|}{\Delta}\cdot\frac{\lambda^2}{\pi\sin 2v_0}\sqrt{\frac{\sin\Theta}{\sin\Theta_1}}\,f_1(\Gamma), \tag{4}$$

wo

$$\Gamma = \frac{D\lambda}{\sqrt{\sin\Theta\cdot\sin\Theta_1}}\,\frac{|\,\Phi\,|}{\Delta} \tag{4a}$$

und

$$f_1(\Gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\delta}{\delta^2 + (1-\delta^2)\coth^2\Gamma\sqrt{1-\delta^2}} \tag{4b}$$

---

1) I. Waller, a. a. O. Bei der diesbezüglichen Ableitung habe ich im Falle B zunächst eine Mittellung in bezug auf die Plattendicke D ausgeführt; diese ist aber zur Erhaltung des Resultates gar nicht nötig. Siehe auch P. P. Ewald, Ztschr. f. Phys. 30. S. 1. 1924.

2) Man findet (vgl. Note 1, S. 264), daß $\Omega_1 = 1{,}36\,\alpha\,\varrho\,\lambda^2\,|\,S\,|\cdot 10^{10}$, wenn die Streuelektronen als nahezu frei zu betrachten sind.

ist. Ein nur formell verschiedenes Integral hat Darwin schon früher erhalten und zwar bei Ausführung einer analogen Integration für denjenigen Spezialfall, auf den man für $\Theta = \Theta_1$ zurückkommt. Es ist nun vom größten Interesse, daß es Darwin gelungen ist, jenes Integral exakt zu berechnen. Er hat dafür den einfachen Wert

$$(4c)\quad f_1(\Gamma) = \pi \operatorname{tangh} \Gamma = \pi\left[\Gamma - \frac{\Gamma^3}{3} + \frac{2}{15}\Gamma^5 - \cdots\right]$$

gefunden.[1])

Man sieht, das $\lim_{D\to\infty} f_1(\Gamma) = \pi$ ist. Durch Einführung dieses Wertes von $f_1(\Gamma)$ in (4) würde man die Reflexionsformel für eine dicke Platte erhalten, wenn es berechtigt wäre, die Absorption zu vernachlässigen.

Wenn im Ausdruck für I_r/I [Formel (3)] die Absorption berücksichtigt wird, tritt eine große Komplikation ein. Bei sehr dicken Kristallplatten und kleiner Absorption sind trotzdem die Verhältnisse einfach. In engen Winkelbereichen um die früher erwähnten korrigierten Braggschen Richtungen tritt Totalreflexion ein; auf beiden Seiten fällt die Intensität schnell ab.[2]) Für $|\varepsilon| < \varepsilon_d$ ist $\frac{I_r}{I} = \frac{\sin\Theta}{\sin\Theta_1}$ und für $|\varepsilon| > \varepsilon_d$

---

1) Für die Mitteilung des vollständigen Beweises dieses Resultats bin ich Prof. Darwin zu großem Danke verpflichtet. C sei der folgende Integrationsweg in der komplexen δ-Ebene: Reelle Achse von $-\infty$ bis $-\delta_1$, Halbkreis oberhalb der reellen Achse von $-\delta_1$ bis $+\delta_1$, reelle Achse von δ_1 bis $+\infty$. Dann ist

$$\int_C \frac{d\delta}{\delta^2 + (1-\delta^2)\coth^2\Gamma\sqrt{1-\delta^2}} = \int_C \frac{d\delta}{2\delta(\delta + i\sqrt{1-\delta^2}\coth\Gamma\sqrt{1-\delta^2}} + \int_C \frac{d\delta}{2\delta(\delta - i\sqrt{1-\delta^2}\coth\Gamma\sqrt{1-\delta^2})}.$$

Der Nenner des ersten bzw. des zweiten Teilintegrals hat in der positiv bzw. negativ imaginären Halbebene keine Nullstellen, weil dort $Re\,\frac{\delta}{i\sqrt{1-\delta^2}}$ und $Re\coth\Gamma\sqrt{1-\delta^2}$ gleiche bzw. entgegengesetzte Vorzeichen haben. Das erste Teilintegral ist deshalb gleich Null. Im zweiten reduziert sich der Integrationsweg auf einen Kreis (neg. Umlaufsrichtung) mit dem Radius δ_1 um den Ursprung. Für $\delta_1 \to 0$ erhält man die Formel (4c); vgl. dazu Darwin, a. a. O.

2) I. Waller, a. a. O.

$\frac{J_r}{J} = \frac{\varepsilon_d^2}{(\varepsilon \mp \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_d^2})^2}$, wobei $-$ bzw. $+$ im letzten Ausdruck für $\varepsilon < -\varepsilon_d$ bzw. $\varepsilon > +\varepsilon_d$ zu nehmen ist. Daraus folgt für $E'\omega/I$ ein Ausdruck der Form (4), worin jedoch jetzt $f_1(\Gamma)$ durch

$$\int_{-\infty}^{-1} \frac{d\delta}{(\delta - \sqrt{\delta^2 - 1})^2} + \int_{-1}^{+1} d\delta + \int_{+1}^{+\infty} \frac{d\delta}{(\delta + \sqrt{\delta^2 - 1})^2} = \frac{8}{3}$$

zu ersetzen ist.

Dieser Wert des Reflexionsvermögens einer dicken Platte ist etwa 15 Proz. kleiner als der obige, der bei Vernachlässigung der Absorption erhalten wurde.[1])

Ich will jetzt die entsprechenden Rechnungen für den Fall B ausführen. Wenn in meinen Formeln[2]) die Absorption vernachlässigt wird, folgt mit denselben Bezeichnungen wie in (3a)

$$\frac{J_r}{J} = \frac{4\,|\,\mathfrak{Q}_1\,|^2 \sin^2 \frac{\pi D}{\lambda \sin \Theta_1} \sqrt{\varepsilon_d^2 + \varepsilon^2}}{\varepsilon^2 + \varepsilon_d^2}. \tag{5}$$

Wenn in diesem Falle der Kristall durch die Reflexionslage gedreht wird, so erhalte ich für die Größe $E'\omega/I$ einen Ausdruck, der in der Form (4) geschrieben werden kann; jetzt ist $f_1(\Gamma)$ durch

$$f_2(\Gamma) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\sin^2 \Gamma \sqrt{\delta^2 + 1}}{\delta^2 + 1}\, d\delta, \tag{5a}$$

zu ersetzen, wobei Γ wiederum durch (4a) gegeben ist. Ich habe durch komplexe Integration und Variabelaustausch gefunden, daß dieses Integral in der folgenden Form geschrieben werden kann

$$f_2(\Gamma) = \int_0^{\pi/2} \frac{\sin(2\Gamma \sin\varphi)}{\sin\varphi}\, d\varphi\,. \tag{5b}$$

Durch Reihenentwicklung folgt

$$f_2(\Gamma) = \pi \sum_0^{\infty} \frac{\Gamma^{2n+1}}{(2n+1)(n!)^2}(-1)^n = \pi\left[\Gamma - \frac{\Gamma^3}{3} + \frac{\Gamma^5}{20} \cdots\right]. \tag{5c}$$

Ferner zeigt es sich, daß $\lim_{\Gamma \to \infty} f_2(\Gamma) = \frac{\pi}{2}$.

---

1) Vgl. auch C. G. Darwin, a. a. O.
2) I. Waller, a. a. O., S. 115—117.

Der Beweis dieser Resultate ist in Kürze der folgende: Ich führe in der komplexen δ-Ebene einen Schnitt zwischen $-i$ und $+i$ ein, der nicht überschritten wird, und wähle denjenigen Wert von $\sqrt{\delta^2+1}$, der für $\delta = +i\infty$ gleich $+i\infty$ ist. Auf der linken bzw. rechten Seite der imaginären Achse ist dann $Re\sqrt{\delta^2+1}$ negativ bzw. positiv. Man sieht leicht aus (5a), daß

$$f_2(\Gamma) = \frac{1}{2}\int_{-\infty}^{+\infty}\frac{d\delta}{\delta^2+1} - \frac{1}{2}\left[\int_{-\infty}^{0}\frac{e^{2i\Gamma\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2+1}d\delta + \int_{0}^{\infty}\frac{e^{2i\Gamma\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2+1}d\delta\right].$$

Das erste Integral der rechten Seite ist gleich $\pi/2$. Zur Berechnung der Summe s der beiden letzten Integrale betrachte ich den folgenden Integrationsweg C: Reelle Achse von $-\infty$ bis 0, imaginäre Achse bis $i(1-\delta_1)$, wobei $0<\delta_1<1$, Kreis $C(\delta_1)$ um $+i$ in negativer Umlaufsrichtung bis $i(1-\delta_1)$, imaginäre Achse bis 0, reelle Achse bis $+\infty$. Mit Fortlassung des Integralelementes $\frac{e^{2i\Gamma\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2+1}d\delta$ ist $\int_C = 0$, folglich

$$s = -\int_0^{i(1-\delta_1)} - \int_{i(1-\delta_1)}^{0} - \int_{C(\delta_1)}. \quad \text{Somit ist}$$

$$s = 2i\int_0^{i(1-\delta_1)}\frac{\sin 2\Gamma\sqrt{\delta^2+1}}{\delta^2+1}d\delta - \int_{C(\delta_1)}\frac{e^{2i\Gamma\sqrt{\delta^2+1}}}{\delta^2+1}d\delta,$$

wobei im ersten Integral der positive Wert von $\sqrt{\delta^2+1}$ zu wählen ist. Wenn δ_1 unendlich klein wird, nähert sich das letzte Integral dem Wert $-\pi$ und hebt sich also gegen das zuerst berechnete Integral weg. Der Variabelaustausch $\delta = i\cos\varphi$ im übrigbleibenden Integral gibt die Formel (5b).

Der Limeswert von $f_2(\Gamma)$ für $\Gamma = \infty$ wird leicht gefunden, wenn man beachtet, daß der Variabelaustausch $\sin\varphi = \delta'$ in (5b) den folgenden Ausdruck für $f_2(\Gamma)$ gibt:

$$f_2(\Gamma) = \int_0^1 \frac{\sin 2\Gamma\delta'}{\delta'}\cdot\frac{d\delta'}{\sqrt{1-\delta'^2}}.$$

Mit Anwendung eines aus der Theorie der Fourierreihen wohlbekannten Satzes von Dirichlet folgt sofort der gesuchte Grenzwert.

Ich will nun annehmen, daß die Seitenflächen der Kristallplatte begrenzt sind und den Flächeninhalt F haben.[1]) Der Querschnitt des einfallenden Strahlenbündels soll so groß sein, daß das ganze Kristallstück bestrahlt wird. Wenn die linearen Dimensionen von F groß gegen die Plattendicke sind, ist es annäherungsweise berechtigt, die Formel (4) zu benutzen, wobei im Falle B $f_1(\Gamma)$ mit $f_2(\Gamma)$ zu ersetzen ist. Um einen besseren Anschluß an die auf Grund der Laueschen Theorie abgeleitete Formel (2) zu erhalten, führe ich in (4) statt E' die gesamte vom Kristallstück reflektierte Energie E ein. Man sieht leicht, daß annähernd $E = E' F \sin \Theta_1$ ist, so daß ($i = 1,2$)

$$(6) \qquad \frac{E\omega}{I} = \frac{|\Phi|}{\Delta} \cdot \frac{\lambda^2}{\pi \sin 2\nu_0} \sqrt{\sin\Theta \cdot \sin\Theta_1} \cdot F f_i(\Gamma)$$

ist.

Es ist nun zu erwarten, daß Formel (6) bei kleiner Dicke der Kristallplatte in die auf Grund der Laueschen Theorie abgeleiteten Formel (2) übergehen soll. Für hinreichend kleine D geben die Entwicklungen (4c) und (5c)

$$f(\Gamma) = \pi\Gamma = \pi \frac{D\lambda}{\sqrt{\sin\Theta \cdot \sin\Theta_1}} \cdot \frac{|\Phi|}{\Delta} .$$

Dann folgt aus (6), weil annäherungsweise $FD = \delta v$ ist, gerade die Formel (2), somit auch die Proportionalität von $E\omega/I$ mit $|\Phi|^2$, d. h. mit dem Quadrat des Strukturfaktors. Für große Werte von D (oder Γ) gehen die beiden Funktionen $f(\Gamma)$, wie früher erwähnt, in numerische Konstanten über. Dann erhält man folglich Reflexionsformeln, die einer Proportionalität von $E\omega/I$ mit $|\Phi|$ entsprechen (Ewalds Gesetz).

Es ist von Interesse, auf die Bedingungen für die Gültigkeit der Formel (2) der Laueschen Theorie etwas näher einzugehen. Man sieht leicht, daß $\Gamma = \lambda \sqrt{D_1 D_2} \cdot \frac{|\Phi|}{\Delta}$ ist, wobei D_1 und D_2 die Dimensionen der Platte in den Richtungen der einfallenden und der reflektierenden Wellen sind. Nach dem oben Gesagten ist nun die Formel (2) sowohl im Falle A wie im Falle B gültig, wenn $\Gamma \ll 1$, so daß $\Gamma^3/3$ gegen Γ zu

1) Der übrige Teil der Kristalloberfläche kann etwa als eine Zylinderfläche gedacht werden, welche zur Plattenebene nahezu senkrecht ist.

vernachlässigen ist. Es ist deshalb allgemein zu erwarten, daß für ein Kristallstück beliebiger Gestalt die Lauesche Theorie sicher gültig bleibt, wenn eine Bedingung der eben angegebenen Form $\Gamma \ll 1$ erfüllt ist, wobei D_1 und D_2 die maximalen Dimensionen des Kristallstücks in den Richtungen der einfallenden und der reflektierten Wellen sind.[1])

Werden die rechten Seiten der Formeln (2) und (6), welche mit Anwendung der Laueschen Theorie bzw. der Dispersionstheorie abgeleitet sind, mit $\left(\frac{E\omega}{I}\right)_L$ bzw. $\left(\frac{E\omega}{I}\right)_D$ bezeichnet, folgt

$$\left(\frac{E\omega}{I}\right)_D = \left(\frac{E\omega}{I}\right)_L \cdot \frac{f_i(\Gamma)}{\Gamma} \qquad (i = 1,2).$$

Die Größen $f_i(\Gamma)/\Gamma$ sind also für einen blättchenförmigen Kristall die Korrektionen, welche in den Intensitätsausdruck (2) eingeführt werden müssen, weil in der Laueschen Theorie die Wechselwirkung der Atome nicht berücksichtigt wird. Bei einem beliebigen Kristallstück muß diese Korrektion von dessen Form abhängen, da $f_1(\Gamma)$ und $f_2(\Gamma)$ nicht identisch sind. In erster Näherung ist jedoch $f_1(\Gamma) = f_2(\Gamma) = 1 - \Gamma^2/3$.[2])

Um den Anschluß an den obenerwähnten Betrachtungen von Ewald zu erhalten[3]), will ich ferner den Fall betrachten, wo die Kristallplatte unbegrenzt ist, während das einfallende Bündel den endlichen Querschnitt Q hat. Auch dann dürfte

---

1) Mit Anwendung der in Note 1, S. 264 gegebenen Formel nimmt die Bedingung für die Gültigkeit der Formel (2) die folgende Form an:

$$\sqrt{D_1 D_2} \ll \frac{1{,}18 \cdot 10^{-11}}{|S| \cdot \varrho \cdot \lambda} .$$

$|S|$ ist immer < 1, bei Reflexionen in niedrigen Ordnungen kann jedoch $|S|$ nahezu gleich 1 sein.

2) Deshalb dürfte $-\Gamma^2/3$ die Größenordnung der Abweichung des Korrektionsfaktors von 1 geben, wenn D_1 und D_2 wie oben mittlere Dimensionen sind. Darwin gelangt durch Schlüsse anderer Art zu dem Korrektionsfaktor $\tanh \Gamma/\Gamma$, wobei Γ nur von einer „mittleren Tiefe" abhängt. Die Frage nach der Gültigkeit dieses Korrektionsfaktors wird durch die obige Untersuchung näher beleuchtet.

3) Ewald, a. a. O. Ewald hat in jener Arbeit $\cos 2v_0$ statt $|\cos 2v_0|$ geschrieben. Da $\frac{1 + \cos 2v_0}{\sin 2v_0} = \cot v_0$ ist, findet er, daß die reflektierte Energie mit $\cot v_0$ proportional sein soll. Das ist jedoch nur für $v_0 \leqslant \frac{\pi}{4}$ der Fall; für $v_0 > \frac{\pi}{4}$ sollte bei Ewald $\operatorname{tg} v_0$ statt $\cot v_0$ stehen. Siehe dazu Ewald, Phys. Ztschr. 1926 (erscheint demnächst).

die Gl. (4) oft eine gute Näherung geben. Die pro Zeiteinheit einfallende Energie ist dann $P = Q I$. Der Querschnitt des reflektierten Bündels ist $Q \frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta}$. Daraus folgt

$$(7) \qquad \frac{E\omega}{P} = \frac{|\Phi|}{\Delta} \cdot \frac{\lambda^3}{\pi \sin 2\nu_0} \sqrt{\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta}} f(I') .$$

Diese Formel würde somit bei unendlich dicken, ideal regelmäßigen Kristallstücken die Formel für die „integrierte Reflexion" geben, wenn $f(I') = 8/3$ gesetzt wird.[1])

Bei *unpolarisierter einfallender* Strahlung tritt noch ein *Polarisationsfaktor* hinzu. Dieser ist (vgl. oben)

$$\frac{1 + |\cos 2\nu_0|}{2} .$$

Über den Wärmeeinfluß möchte ich nur bemerken, daß er bei Vernachlässigung der *Wärmestreustrahlung*, d. h. der durch die Wärmebewegung zerstreuten Strahlung, annäherungsweise dadurch zu beschreiben ist, daß in den φ-Faktor jedes Atoms ein Wärmefaktor e^{-M} eingeführt wird.[2]) Es ist also klar, daß die Temperaturabhängigkeit von der Art abhängen muß, in welcher der Streuungsfaktor Φ der Basisgruppe (vgl. [1a]) in der Intensitätsformel vorkommt. Die Wärmestreustrahlung kann vielleicht nur bei Reflexionen niedriger Ordnung und bei nicht zu hohen Temperaturen vernachlässigt werden. Ich komme später auf diese Fragen zurück.

Wie eingangs erwähnt, scheint die auf der Beziehung (2) von Darwin aufgebaute Theorie eines sehr unvollständigen Kristalls den Messungen bei Steinsalz ziemlich gut zu entsprechen, während nach Ewald die Braggschen Messungen an Diamantkristallen darauf hindeuten, daß diese Kristalle sehr nahe ideal regelmäßig sind. Es sei bemerkt, daß für die Prüfung der letzteren Frage durch Messungen des Reflexionsvermögens

---

1) Unsere Überlegungen bleiben gültig, wenn die Begrenzungebene (n) der Kristallplatte (des tiefen Kristalls) zur Ebene des einfallenden und des reflektierten Strahls beliebig orientiert ist. Doch haben dann $\Theta_0 - \Theta_m$ und $\Theta_1 - \Theta_m$ (S. 264) und u (S. 265) etwas veränderte Bedeutung.

2) Vgl. I. Waller, a. a. O., insbesondere S. 3—5.

Formeln wie (7) Bedeutung haben dürften.[1]) Die theoretische Behandlung der Reflexion von Kristallen, welche keinem dieser Extremfälle entsprechen — und dazu sind wohl die meisten wirklichen Kristalle zu rechnen —, ist mit großen Schwierigkeiten verknüpft. Einen interessanten Vorstoß in diese Richtung hat Darwin durch seine Mosaiktheorie gemacht. Die Reflexion gegen ein einzelnes Kristallelement in einem derartigen Mosaikkristall wird durch die vorliegende Untersuchung näher beleuchtet. — Bei der Debye-Scherrermethode kann es oft von Bedeutung sein, diejenige Maximalgröße der Kristallsplitter zu kennen, bei welcher die Lauesche Theorie noch zu benutzen ist. Dafür dürften die hier gegebenen Betrachtungen einen Anhalt geben.

Zusammenfassung.

1. Der Wert der reflektierten Energie wird für eine ideale, planparallele, durch die Reflexionslage rotierte Kristallplatte berechnet und zwar für beliebige Lagen der reflektierenden Netzebenen in der Platte. Die Abhängigkeit der reflektierten Energie vom Strukturfaktor kann dabei eine sehr verschiedene sein.

2. Mit Anwendung jener Formel wird für ziemlich allgemeine Fälle bewiesen, daß der nach der „Dispersionstheorie" der Röntgenstrahlen berechnete Wert der reflektierten Energie eines rotierten Kristalls in den entsprechenden Ausdruck der Laueschen Theorie übergeht, wenn die Dimensionen des Kristalls hinreichend klein werden.

3. Im entgegengesetzten Fall, wo die Dicke der Kristallplatte wächst, findet man, daß die reflektierte Energie mit dem Strukturfaktor proportional wird.

---

1) Nach Note 1, S. 264, folgt aus (7) für die Reflexion gegen die ebene Oberfläche eines dicken, idealen Kristalls ($f(\Gamma) = 8/3$) die Formel

$$\frac{E\omega}{P} = 3{,}6 \cdot \alpha \cdot |S| \cdot \varrho \cdot \lambda^3 \cdot 10^{10} \frac{1 + |\cos 2\nu_0|}{\sin 2\nu_0} \cdot \sqrt{\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta}} .$$

Wenn ein Diamantkristall einen Durchmesser von 1 mm hat, ist für $\lambda < 1$ Å.-E. die Absorption sehr klein. Die eben aufgeschriebene Formel dürfte einen Näherungswert für das Reflexionsvermögen einer Fläche eines solchen Kristalls geben.

(Eingegangen 25. Januar 1926.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Inhalt.

Seite

Leland Miller. Zum Interferenzspektrum des Spektralliniendubletts . 273

Hugo Dorfeld. Die magnetische Suszeptibilität von wässrigen Lösungen der Salze seltener Erden. (Hierzu Tafel II.) 324

S. Rabinowitsch. Quantelung als Eigenwertproblem. (Erste Mitteilung.) 361

Die Redaktion der Annalen wird von den unterzeichneten Herren besorgt. Der geschäftliche Teil bei Herr Geh. Rat Prof. W. Wien (Physikalisches Institut der Universität), an den auch Manuskripte zu senden sind. Seine Adresse ist: Göttingen, Wilhelmer Straße 16.

Es wird gebeten, die Manuskripte druckfertig einzuliefern und in der Korrektur auf knappe Druck für die verwendeten Raum nicht zu verschwenden.

Für die Aufnahme von Dissertationen gelten besondere Bedingungen, worüber Vorher Bestimmt gegeben werden.

Die Verlagsbuchhandlung liefert 100 Sonderabdrücke jeder Arbeit kostenlos. Falls mehrere solche gewünscht werden, so muß der Bestellung des ersten Korrekturabzuges an die Druckerei auf dessen Rand beigefügt werden. Alle weiteren, die Sonderabdrücke betreffenden Bestellungen bittet man an die Verlagsbuchhandlung zu richten.

Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft können die Annalen zu einem Vorzugspreis beziehen.

Autorreferate Abhandlungen, die für die Annalen bestimmt sind, dürfen vor Erscheinen derselben innerhalb der gesetzlichen Schutzfrist in anderen Zeitschriften nur mit Genehmigung der Verlagsbuchhandlung gestattet.

Die Verfasser sind für die Richtigkeit ausgehender Anführung der Literatur selbst verantwortlich. Literaturangaben (nicht in den Manuskripten) werden gebeten, Autor, Titel, Band, Seite, Jahr möglichst in der Reihenfolge anzugeben, wie sie in den Manuskripten steht genau wie die Angaben.

Bei Zitaten aus Zeitschriften, die nicht in den Annalen der Physik erscheinen, ist es erwünscht, daß in der Zeitschrift, in der das Zitat gefunden wurde, auch Band und Jahrgang angegeben wird.

1926. № 4.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Zum Intensitätsproblem der Spektrallinien; von Helmut Hönl.*

Einleitung.

Das Intensitätsproblem der Spektrallinien ist durch die Auffindung der Ornstein-Burger-Dorgeloschen Summenregeln[1]) in ein neues Stadium gerückt. Während man ehedem auf die rein qualitativen Aussagen des Korrespondenzprinzips angewiesen war, kommen in diesen Regeln exakt quantitative Intensitätsgesetze zum Audruck, welche durch ihren arithmetischen Charakter quantentheoretischen Ursprung verraten. Ihre sinngemäße Verschmelzung mit dem Korrespondenzprinzip kennzeichnet beim gegenwärtigen Stande der Erkenntnis das Intensitätsproblem.

Die bisherige Begründung der Intensitäten derjenigen spektralen Feinstrukturen, welche einer theoretischen Behandlung in diesem Sinne zugänglich wurden — Zeemankomponenten[2]), Multiplettlinien[3]), Bandenspektren[4]) — kann noch nicht als in jeder Hinsicht befriedigend gelten. Abgesehen davon, daß wir von einem eigentlichen, theoretischen Verständnis der Intensitäten der Spektrallinien noch weit entfernt sind[5]), fordern doch auch die gewonnenen Intensitätsgesetze dazu auf, nach allgemeineren Zusammenhängen formaler Art

1) H. C. Burger u. H. B. Dorgelo, Ztschr. f. Phys. **23.** S. 258. 1924; L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ebenda **24.** S. 41. 1924.

2) L. S. Ornstein u. H. C. Burger, ebenda **29.** S. 241. 1924; H. Hönl, ebenda, **31.** S. 340. 1924; R. de L. Kronig u. S. Goudsmit, Naturw. **13.** S. 90. 1925; R. de L. Kronig, Ztschr. f. Phys. **31.** S. 885. 1925.

3) R. de L. Kronig, a. a. O.; Ztschr. f. Phys. **33.** S. 261. 1925; A. Sommerfeld u. H. Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. **9.** S. 141. 1925; H. N. Russell, Nature **115.** S. 735. 1925; Nat. Acad. of Sciences in Washington (1925).

4) H. Hönl u. F. London, Ztschr. f. Phys. **33.** S. 803. 1925.

5) Das tiefere physikalische Verständnis auch dieser Fragen darf von der im Entstehen begriffenen neuen Quantenmechanik Heisenbergs erwartet werden.

zu suchen. Die gegenwärtige Darstellung, welche sich bemüht, alle Teilprobleme des Intensitätsproblems von möglichst einheitlichen Gesichtspunkten aus zu behandeln, wird daher von derjenigen in den bisher erschienenen Abhandlungen im einzelnen abweichen. Es gelingt zugleich, die Intensitäten der Multiplett- und Bandenlinien in vollständigerer Weise als bisher zu begründen.

Über das genauere Verhältnis von Summenregeln und Korrespondenzprinzip werde hier noch vorausgeschickt:

Die Ornstein-Burger-Dorgeloschen *Summenregeln* besagen: Die Summe der Intensitäten aller Komponenten eines Multipletts, welche zu gleichem Anfangsniveau (innere Quantenzahl j) gehören, verhalten sich wie die „Quantengewichte" $2j+1$ dieser Niveaus. Ebenso verhalten sich die Intensitätssummen aller Komponenten, welche zu gleichen Endniveaus gehören, wie die Quantengewichte der Endniveaus. — Im Falle der Dubletts, wo diese Regeln zur eindeutigen Festlegung der Intensitäten hinreichen, ergeben sich diese als in *rationalen Zahlenverhältnissen* stehend. In andern Fällen (z. B. bei den zusammengesetzten Tripletts), wo die Summenregeln nicht genügen, die Intensitäten aller Komponenten zu bestimmen, werden durch die Summenregeln doch einzelne Intensitätsverhältnisse *rational* festgelegt. Hierauf gründet sich die Auffassung, daß ganz allgemein die Intensitäten einer spektralen Feinstruktur in einfachen rationalen Zahlenverhältnissen zueinander stehen. Wo diese bei der Zusammengesetztheit der Erscheinungen verwischt sind (Störungen, vgl. § 12, Einfluß des Boltzmannschen Verteilungsfaktors), so werden sie doch im Grunde immer noch durchschimmern. Es ist naheliegend, diese Annahme auf die Zeemaneffekte und Bandenspektren zu übertragen.

Das zur Ergänzung der Summenregeln heranzuziehende Bohrsche Korrespondenzprinzip äußert gerade dort seine größte Kraft, wo sich die Summenregeln als am unzureichensten erweisen, nämlich bei den hohen Quantenzahlen; umgekehrt gewinnen die Summenregeln um so mehr an Bedeutung, je fragwürdiger die Anwendung des Korrespondenzprinzips wird, bei den niedrigen Quantenzahlen. Erst Korrespondenzprinzip und Summenregeln zusammen geben somit die ausreichenden Mittel zu einer erfolgreichen Behandlung der Intensitätsfragen an die

Hand. Dabei ist es von besonderem Interesse, daß die oft gestellte Frage, wie die Aussagen des Korrespondenzprinzips über Intensitäten auszulegen seien, in gewissem Sinne exakt beantwortet werden kann. Wir stellen unsere diesbezüglichen Bemerkungen noch zurück (§ 4, 4).

Nach den neuen Intensitätsmessungen im Utrechter Physikal. Institut an einem Fe-Multiplett scheint den (in § 8 und 9) zu entwickelnden Intensitätsgesetzen keine vollkommen exakte Gültigkeit zuzukommen.[1]) Es stünde in dieser Hinsicht hiermit dann analog, wie beispielsweise mit der Intervallregel, welche ebenso, obwohl nur approximativ erfüllt, einen charakteristischen arithmetischen Grundzug der spektralen Komplexstrukturen wiedergibt. Die Übereinstimmung der Intensitäten der Zeemankomponenten (§ 2 und 3) mit der Erfahrung wird dagegen als befriedigend gefunden.[2]) Intensitätsmessungen an Bandenlinien stehen noch aus.

I. Zeemaneffekte.[3])

§ 1. Die Quantentheorie betrachtet den (anomalen) Zeemaneffekt nicht wie die klassische Theorie als ein Schwingungsphänomen (H. A. Lorentz), sondern als eine Folge der Richtungsquantelung der Atome in einem äußeren Magnetfelde (Sommerfeld und Debye). Bezeichnet Θ den Winkel, welches das resultierende Impulsmoment $h/2\pi \cdot j$ (j innere Quantenzahl) des Atoms mit der Richtung der magnetischen Kraftlinien bildet, so sind nur solche Einstellungen im Felde möglich, für welche

$$\cos\Theta = \frac{m}{j}, \tag{1}$$

wobei m alle ganzzahligen oder halbzahligen Werte

$$-j \leqq m \leqq j \tag{2}$$

durchläuft, je nachdem j ganz- oder halbzahlig ist (m magnetische Quantenzahl). Bei der Emission einer Zeemankomponente

1) J. B. van Milaan, Ztschr. f. Phys. **34**. S. 921. 1925. Für die Intensitäten der drei am genauesten gemessenen schwächsten Linien eines ($D\,F$)-Multipletts im Quintettsystem, die sich theoretisch wie 3 : 6 : 6 verhalten sollten, findet van Milaan das Verhältnis 3 : 6,5 : 5,1.

2) W. C. van Geel, Ztschr. f. Phys. **33**. S. 836. 1925; Messungen an Mn im Oktett- und an Cr im Septett- und Quintettsystem.

3) Vgl. hierzu H. Hönl, Ztschr. f. Phys. **31**. S. 340. 1924, in diesem Abschnitt als a. a. O. zitiert.

ändert sich nun im allgemeinen sowohl j wie m, so zwar, daß die Auswahlregeln gelten:

$$\Delta j = 0, \pm 1; \quad \Delta m = 0, \pm 1 .$$

Dabei entstehen bei dem Quantensprung $\Delta m = 0$ linear polarisierte π-Komponenten, bei $\Delta m = \pm 1$ rechts oder links zirkular polarisierte σ-Komponenten.

A. Sommerfeld und W. Heisenberg[1]) haben in ihrer Arbeit „Die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten" u. a. auch die Ausstrahlung eines Atoms unter dem Einflusse eines Magnetfeldes nach dem Korrespondenzprinzip behandelt. Wir ordnen den drei Hauptfällen $\Delta j = -1, 0, +1$ die drei Unterfälle $\Delta m = -1, 0, +1$ zu; letzteren mögen die allseitig ausgestrahlten Energiebeträge J_-, J_0, J_+ entsprechen. Dann lassen sich die Aussagen des Korrespondenzprinzips, hinreichend schwaches Magnetfeld vorausgesetzt, zusammenfassen:

$$(3) \quad \begin{cases} \Delta j = -1: \\ \qquad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2}(1+\cos\Theta)^2 : \sin^2\Theta : \frac{1}{2}(1-\cos\Theta)^2 \\ \Delta j = 0: \\ \qquad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2}\sin^2\Theta : \cos^2\Theta : \frac{1}{2}\sin^2\Theta \\ \Delta j = +1: \\ \qquad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2}(1-\cos\Theta)^2 : \sin^2\Theta : \frac{1}{2}(1+\cos\Theta)^2 \end{cases}$$

oder auch nach (1)[2]), wenn wir einen gemeinsamen Faktor $1/j^2$ unterdrücken:

---

1) Ztschr. f. Phys. **11**. S. 131. 1922.

2) Die Verfasser selbst gestatten sich noch nicht, von der Gl. (1) allgemein Gebrauch zu machen. Sie schreiben a. a. O.: „Hätten wir es mit den einfachen Verhältnissen des Wasserstoffmodells und seiner räumlichen Quantelung zu tun, so hätten wir zu nehmen:

$$\cos\Theta = \frac{m}{j} .$$

. . . . Wie weit (diese) Gleichung allgemein zutrifft, ließe sich nur aus den Einzelheiten der Atommodelle entnehmen." Erst die Entwicklung der Theorie der anomalen Zeemaneffekte hat den Ansatz (1) allgemein gerechtfertigt.

$$(3a)\quad \begin{cases} \Delta j = -1: \\ \qquad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2}(j+m)^2 : j^2 - m^2 : \frac{1}{2}(j-m)^2 \\ \Delta j = 0: \\ \qquad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2}(j^2 - m^2) : m^2 : \frac{1}{2}(j^2 - m^2) \\ \Delta j = +1: \\ \qquad J_- : J_0 : J_+ = \frac{1}{2}(j-m)^2 : j^2 - m^2 : \frac{1}{2}(j+m)^2. \end{cases}$$

Dabei unterscheiden sich die Formeln (3) gegenüber den von Sommerfeld und Heisenberg angegebenen, welche sich auf die im Quereffekt direkt beobachtbaren Intensitäten beziehen, um einen Faktor 2 im Verhältnis für π- und σ-Komponenten.[1]) Dies rührt daher, daß es uns gegenwärtig im Gegensatz hierzu nicht auf die beobachteten Intensitäten, welche vom Standpunkt des Beobachters abhängen, sondern auf die im ganzen emittierten Energien ankommt.[2]) Nur in bezug auf letztere kann es erlaubt sein, über π- und σ-Komponenten nach den Summenregeln gleichermaßen zu summieren.

Bei der Anwendung der Summenregeln auf das Problem der Zeemanintensitäten wird man dem einzelnen magnetischen Niveau das *Quantengewicht 1* beilegen. Bei dieser Festlegung versteht man das Quantengewicht $2j+1$ eines Multipletterms am einfachsten: Es ist nach (2) gleich der Anzahl der Einstellungsmöglichkeiten des Atoms im Magnetfelde. Dieselbe Annahme wird z. B. in der Quantentheorie der Suszeptibilität der einatomigen paramagnetischen Gase zugrunde gelegt.[3])

Nach dieser *statistischen* Vorbemerkung werden die Summenregeln für die Zeemankomponenten lauten[4]): Die Summe der

---

1) In der genannten Arbeit steht der Faktor $1/4$ statt $1/2$; vgl. Gl. (17), (18) u. (19).

2) a. a. O. hat Verf. zwischen „Intensität" und Sprungzahl unterschieden. Statt von Sprungzahlen möchten wir hier im allgemeinen lieber von ausgestrahlten Energien sprechen; wo (wie in § 4, 3) von „Sprungzahlen" die Rede ist, ist die Bezeichnung in demselben Sinne wie „emittierte Energien" zu nehmen.

3) W. Pauli, Physikal. Ztschr. **21**. S. 615. 1920; A. Sommerfeld, Ztschr. f. Phys. **19**. S. 221. 1923.

4) Vgl. hierzu L. S. Ornstein u. H. C. Burger, Ztschr. f. Phys. **29**. S. 241. 1924.

ausgestrahlten Energien, welche zu gleichen magnetischen Anfangsniveaus gehören, sind untereinander gleich. Das Entsprechende gilt für die Energien, welche zu gleichen Endniveaus gehören. Dagegen sind die Summen für Anfangs- und Endniveaus untereinander in den Fällen $\Delta j = \pm 1$ nicht gleich.

Die Summenregeln sind schon in den korrespondenzmäßigen Formeln (3) vorgebildet; es ist nämlich:

$$(4)\quad \begin{cases} \frac{1}{2}(1 \pm \cos^2\Theta) + \sin^2\Theta + \frac{1}{2}(1 \mp \cos^2\Theta) = 2 \\ \frac{1}{2}\sin^2\Theta + \cos^2\Theta + \frac{1}{2}\sin^2\Theta = 1; \end{cases}$$

sowohl bei $\Delta j = \pm 1$ wie $\Delta j = 0$ fällt also das veränderliche Argument Θ heraus und es bleibt eine Konstante. Wir ersehen hieraus, daß wir die klassischen Ausdrücke (3a) bei der quantentheoretischen Verschärfung nur wenig abzuändern haben werden. Diese Abänderung stellt das einfachste Beispiel einer quantentheoretischen Verschärfung dar. Natürlich erlischt damit eine unmittelbare physikalische Bedeutung der Formeln (3), welche sich nur auf *einen* Atomzustand beziehen.

§ 2. Wir beginnen mit der Zeemanzerlegung einer Linie $j \longrightarrow j-1$, also vom Typus $\Delta j = -1$. Das Schema der Komponenten hat die Bauart:

Schema 1.

$j+1$	0							
j	0	0	$j-2$	$\cdots$	$-j+2$	$-j+1$	$-j$	m
$j-1$	J_-	J_0	J_+					$j-1$
$j-2$		J_-	J_0					$j-2$
⋮								⋮
$-j+2$					J_0	J_+		$-j+2$
$-j+1$					J_-	J_0	J_+	$-j+1$
m	j	$j-1$	$j-2$	$\cdots$	$-j+2$	0	0	$-j$
							0	$-j-1$

Links und rechts sind die magnetischen Quantenzahlen des Endniveaus eingetragen, die wir noch ein Stück über den

Bereich der „realen" Komponenten fortgesetzt haben; am oberen und unteren Rande stehen die m-Werte der Endniveaus. Die mit J_-, J_0, J_+ erfüllten Felder enthalten die nach den Auswahlregeln für m erlaubten Kombinationen. Die mittlere Diagonale entspricht daher den π-, die dazu parallelen Reihen den σ-Komponenten.

Bei der Verschärfung der Ausdrücke (3a) gehen wir folgendermaßen vor: Die Summenregeln stellen eine mathematische Bedingung dar, der das Schema der Intensitäten J_-, J_0, J_+ zu genügen hat. Wir fassen diese Bedingung darüber hinaus als eine *analytische Bedingung* auf, nach welcher unabhängig von dem Bestehen der Ungleichungen (2) über J_-, J_0, J_+ ohne Einschränkung zu summieren ist. Die Ausdrücke (3a) sind insgesamt *ganze rationale* Funktionen 2. Grades in m, von denen sich jede in zwei *reelle Linearfaktoren* zerlegen läßt. Jeder dieser Linearfaktoren verschwindet für einen bestimmten Wert von m; daher besitzt jedes J zwei Nullstellen, welche zum Teil zusammenfallen. Sie liegen in unserem Falle:

$$J_- = 0 \text{ für } m = -j \text{ (doppelte Nullstelle)},$$

$$J_0 = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = +j \end{cases}$$

$$J_+ = 0 \text{ für } m = +j \text{ (doppelte Nullstelle)}.$$

Wir bemerken, daß diese Stellen „in der Nähe" des Randes unseres Schemas liegen. Durch die Form der Ausdrücke (3a) wird daher die Annahme nahe gelegt, daß die quantentheoretisch verschärften J-Werte gerade in den mit Nullen erfüllten Feldern verschwinden. Setzen wir dann nämlich die Summenregeln als ohne Einschränkung auf das Gebiet der „realen" Intensitäten (Ungln. (2)) gültig voraus, so gelten diese von selbst auch für die „realen" Intensitäten allein. Es ersetzt also das Verschwinden der Intensitäten „am Rande" in analytischer Hinsicht die Ungleichungen (2). Kennzeichnen wir nun ein bestimmtes J jeweils durch den größeren der beiden zugehörigen m-Werte des Übergangs[1]), so erwarten wir also:

---

1) Im Anschluß an die Bezeichnungsweise von A. Sommerfeld u. H. Hönl, Sitzungsberichte d. Preuß. Akad. d. Wiss. 9. S. 141. 1925.

$$(5)\qquad \begin{cases} J_- = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = -j+1 \end{cases} \\ J_0 = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = j \end{cases} \\ J_+ = 0 \text{ für } \begin{cases} m = j \\ m = j+1 \end{cases} \end{cases}$$

Somit werden wir unter der weiteren Voraussetzung, daß auch die quantentheoretischen Ausdrücke dieselbe Bauart besitzen wie (3a), d. h. ganze rationale Funktionen 2. Grades sind, *eindeutig* zu den Formeln geführt:[1])

$$(6)\qquad \begin{cases} J_- = \frac{1}{2}(j+m)(j+m-1) \\ J_0 = (j-m)(j+m) \\ J_+ = \frac{1}{2}(j-m)(j-m+1). \end{cases}$$

Diese Ausdrücke gehen im Grenzfalle unendlich großer j asymptotisch in (3a) über.

Wir zeigen, daß die Gl. (6) allen Anforderungen genügen, welche an sie zu stellen sind:

1. Zunächst folgt aus den allgemeinen Symmetrieeigenschaften des Schemas, daß im spektroskopischen Aufspaltungsbild symmetrisch gelegene Komponenten (Umkehr des Vorzeichens von Anfangs- und Endwert von m) gleiche Intensität besitzen (*Symmetrieregel*).[2])

2. Sodann ist vor allem der Nachweis der *Summenregeln* zu erbringen. Wir bilden die Intensitätssumme für eine Horizontalreihe des Schemas (gleiches Endniveau):

---

1) Nach Gl. (6) müssen in der Reihe der J_- und J_+ gegeneinander laufend immer dieselben Zahlenfolgen

1, 3, 6, 10, 15, 21, 28, 36, ...

auftreten, welche am Rande des Schemas bei einer bestimmten Stelle abbrechen. Diese Zahlen werden in der Arithmetik als „Dreieckszahlen" (figurierte Zahlen) bezeichnet und können durch die Formel

$$\binom{n}{1} + \binom{n}{2}, \qquad n = 0, 1, 2 \ldots,$$

dargestellt werden.

2) Die Bezeichnungen „Symmetrieregel" und „Polarisationsregel" sind aus der Abhandlung des Verf.'s in der Ztschr. f. Phys. **31**. S. 340. 1924 übernommen.

$$\Sigma_H J = J_-(m+1) + J_0(m) + J_+(m)\,. \tag{7}$$

Dies ergibt nach leichter Umrechnung:

$$\Sigma_H J = j(2j+1)\,. \tag{8}$$

Ebenso ist die Intensitätssumme für eine Vertikalreihe (gleiches Anfangsniveau):

$$\Sigma_V J = J_-(m) + J_0(m) + J_+(m+1)\,. \tag{9}$$

Man findet:

$$\Sigma_V J = j(2j-1)\,. \tag{10}$$

Bei der Summierung ist also nach (8) und (10) m herausgefallen. Die Intensitätssummen sind ersichtlich proportional den statistischen Gewichten der magnetisch unaufgespaltenen Anfangs- und Endniveaus j und $j-1$. Gerade das Verhältnis

$$\frac{\Sigma_H J}{\Sigma_V J} = \frac{2j+1}{2j-1}, \tag{11}$$

fordern aber die Summenregeln wegen der gleichmäßigen Aufteilung der Gesamtintensität $\Sigma_H \Sigma_V J$ auf die einzelnen magnetischen Niveaus des Anfangs- bzw. Endzustandes des Atoms.[1])

3. Ferner ist in den Formeln (6) enthalten, daß die Gesamtstrahlung (im schwachen Magnetfelde) unpolarisiert ist (*Polarisationsregel*). Der Nachweis hierfür ist erbracht, wenn gezeigt wird, daß die im Quereffekt beobachteten Intensitätssummen ΣJ_π und ΣJ_σ für π- und σ-Komponenten einander gleich sind. Da nun die von den σ-Komponenten emittierten Energien im Quereffekt gegenüber den π-Komponenten nur zur Hälfte zur Geltung kommen, so haben wir (bei Berücksichtigung der Symmetrieregel) zu zeigen, daß die über die (realen) Intensitäten erstreckten J-Summen für eine J_0-Reihe und eine J_-- oder J_+-Reihe untereinander gleich sind. Wir erhalten nach (6) und Tab. 1:

$$\left\{\begin{aligned} \sum J_\pi &= \sum_{m=-j+1}^{m=j-1} (j^2 - m^2) = \sum j^2 - \sum m^2 \\ &= (2j-1)j^2 - \frac{(j-1)j(2j-1)}{3} = \frac{j(2j-1)(2j+1)}{3}; \end{aligned}\right. \tag{12}$$

ebenso:

1) Auf eine rationell begründete absolute Normierung haben wir ersichtlich verzichtet.

$$(13)\quad \left|\begin{aligned} \Sigma J_\sigma &= \tfrac{1}{2}\sum_{m=-j+1}^{m=j+1}(j-m)(j-m+1) \\ &= \tfrac{1}{2}\Sigma(j^2-j) - \tfrac{1}{2}\Sigma(2j+1)m + \tfrac{1}{2}\Sigma m^2 \\ &= \tfrac{1}{2}(2j-1)j(j+1) + 0 + \frac{(j-1)j(2j-1)}{6} \\ &= \frac{j(2j-1)(2j+1)}{3}; \end{aligned}\right.$$

also in der Tat

$$(14)\qquad \Sigma J_\pi = \Sigma J_\sigma .$$

Wir heben hervor, daß der vorstehende Nachweis der Summenregel und Polarisationsregel ebenso für ganz- wie für halbzahlige j- und m-Werte gilt. Bei dem zuletzt geführten Nachweis beruht dies darauf, daß die dabei benutzte Summenformel

$$\sum_{m=1,\,1/2}^{m=j} m^2 = \frac{j(j+1)(2j+1)}{6}$$

gleichermaßen für ganz- und halbzahlige m-Werte gilt, wobei, wie unter dem Summenzeichen angedeutet, als erstes Glied $m = 1$ bzw. $m = 1/2$ einzusetzen ist.[1])

§ 3. In ähnlicher Weise erledigt sich der Fall $\Delta j = 0$. Die zu betrachtende Linie sei durch den Übergang $j \to j$ charakterisiert. Unser Schema wird:

Schema 2.

$j+1$	0	$j-1$	$j-2$	⋯	$-j+2$	$-j+1$	$-j$	m
0	J_0	J_+						j
$j-1$	J_-	J_0	J_+					$j-1$
$j-2$		J_-	J_0					$j-2$
⋮								⋮
$-j+2$					J_0	J_+		$-j+2$
$-j+1$					J_-	J_0	J_+	$-j+1$
$-j$						J_-	J_0	0
m	j	$j-1$	$j-2$	⋯	$-j+2$	$-j+1$	0	$-j-1$

1) Die Gln. (6) sind auch in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Voigtschen Schwingungstheorie für den D-Linientypus im Grenzfall schwacher Magnetfelder, die sich hier übrigens schon allein aus Summenregel und Polarisationsregel ergeben.

Auch hier wollen wir die Intensitäten J auf den jeweilig größeren der beiden zugehörigen m-Werte beziehen.

Die Nullstellen der korrespondenzmäßigen Ausdrücke (3a) liegen:

$$J_{\pm} = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = +j \end{cases}$$

$$J_0 = 0 \text{ für } m = 0 \text{ (doppelte Nullstelle).}$$

Entsprechend den obigen Überlegungen werden wir bei der quantentheoretischen Verschärfung die Nullstellen von J_+ mit den in Schema 2 durch Nullen gekennzeichneten Feldern am Rande des Schemas zur Deckung bringen; daher quantentheoretisch verschärft:

$$J_{\pm} = 0 \text{ für } \begin{cases} m = -j \\ m = j + 1 \end{cases}. \tag{15}$$

Bei J_0 versagt indessen die bisher verfolgte Methode, da wir in der Nähe des Randes nach (3a) keine Nullstellen annehmen dürfen. Den Ersatz liefert hier das (empirisch gesicherte) *Landésche Verbot* $m = 0 \rightarrow m = 0$ $(\Delta j = 0)$. $m = 0$ ist also eine Nullstelle von J_0. Wir schließen zugleich aus der korrespondenzmäßigen Form m^2, daß dies eine doppelte Nullstelle sein müsse. Hiernach und nach (15) müssen die Intensitätsformeln lauten:

$$\begin{cases} J_{\pm} = \frac{1}{2}(j + m)(j - m + 1) \\ J_0 = m^2. \end{cases} \tag{16}$$

Ebenso wie § 2 bestätigen wir die drei genannten Regeln. Im Einklang mit den *Summenregeln* wird

$$\sum_H J = \sum_V J = j(j + 1) \tag{17}$$

unabhängig von m. Zum Beweise der *Polarisationsregel* bilden wir:

$$\sum J_\pi = \sum_{m=-j}^{m=j} m^2 = \frac{j(j+1)(2j+1)}{3} \tag{18}$$

und

$$(19)\quad \begin{cases} \sum J_\sigma = \frac{1}{2}\sum_{m=-j+1}^{m=j}(j+m)(j-m+1) \\ \quad = \frac{1}{2}\sum_{-j}^{j} j(j+1) + \frac{1}{2}\sum_{-j}^{j} m - \frac{1}{2}\sum_{-j}^{j} m^2 \\ \quad = \frac{(2j+1)j(j+1)}{2} + 0 - \frac{j(j+1)(2j+1)}{6} \\ \quad = \frac{j(j+1)(2j+1)}{3}; \end{cases}$$

daher auch hier:

$$(20)\qquad \sum J_\pi = \sum J_0 .$$

Der Fall $\Delta j = +1$, $j - 1 \to j$ schließlich läßt sich vollständig auf den in § 2 behandelten zurückführen und entspricht lediglich einer Vertauschung des Anfangs- und Endwertes von m und j.

§ 4. An die vorstehende Ableitung der Intensitätsformeln (6) und (16) mögen noch folgende Bemerkungen angeschlossen werden:

1. Ebenso wie die Summenregeln (Gln. (4)) ist auch die Polarisationsregel in korrespondenzmäßigen Ausdrücken (3) bereits vorgebildet. Wir bilden, indem wir von der diskreten Mannigfaltigkeit zur kontinuierlichen übergehen, die den Summen (12), (13), (18) und (19) entsprechenden Integrale, wobei wir die Ausdrücke (3) einzeln mit $\sin\Theta\, d\Theta$ zu multiplizieren und dann von 0 bis π zu integrieren haben. Führen wir zur bequemeren Ausführung der Integration noch die Gl. (1) entsprechende Substitution $\cos\Theta = x$ ein, so finden wir:

$$(12',\ 19')\quad \begin{cases} \int_0^\pi \sin^3\Theta\, d\Theta = \int_0^\pi (1-\cos^2\Theta)\sin\Theta\, d\Theta \\ \quad = -\int_1^{-1}(1-x^2)\, dx = \frac{4}{3}, \end{cases}$$

$$(13')\qquad \int_0^\pi (1 \pm \cos\Theta)^2 \sin\Theta\, d\Theta = -\int_1^{-1}(1\pm x)^2\, dx = \frac{8}{3},$$

$$(18')\qquad \int_0^\pi \cos^2\Theta \sin\Theta\, d\Theta = -\int_1^{-1} x^2\, dx = \frac{2}{3}.$$

Es ist also in der Tat analog zu (14):

$$(14') \qquad \int_0^{\pi} \sin^3\Theta\, d\Theta = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} (1 \pm \cos\Theta)^2 \sin\Theta\, d\Theta$$

und zu (20):

$$(20') \qquad \int_0^{\pi} \cos^2\Theta \sin\Theta\, d\Theta = \frac{1}{2}\int_0^{\pi} \sin^3\Theta\, d\Theta.$$

Die vorstehenden Integrale entsprechen der klassischen Ausstrahlung bei gleichmäßiger Verteilung der Orientierung der Atomachsen; die Gleichungen (14') und (20') sagen dann aus, daß die klassisch korrespondierende Strahlung unpolarisiert ist. *Die Polarisationsregel kann daher ebenso wie die Summenregel als eine sinngemäße Verschärfung des Korrespondenzprinzips angesehen werden.*[1])

2. Aus Summenregel und Polarisationsregel läßt sich eine Folgerung ziehen, welche die *Resonanzstrahlung der Atome im Magnetfelde* betrifft. Das dabei gewonnene Resultat mag unter Umständen dazu beitragen, die Widersprüche aufzuklären, welche von Seiten des Experiments gegen die Polarisationsregel vorzuliegen scheinen.

Nach der Polarisationsregel ist die von irgendwelchen Atomen spontan emittierte Strahlung auch bei Anwesenheit eines *schwachen* Magnetfeldes[2]) für alle Beobachtungsrichtungen unpolarisiert. Wir fragen, ob und unter welchen Bedingungen diese Eigenschaft erhalten bleibt, wenn sich die Atome gegenseitig durch Resonanz beeinflussen. Wir greifen ein einzelnes Atom heraus und untersuchen die Einwirkung der übrigen Atome auf dieses. Setzen wir den Raum, welchen die Atome erfüllen, als allseitig hinreichend ausgedehnt voraus, so dürfen wir demnach annehmen, daß das ins Auge gefaßte Atom einem isotropen Strahlungsfelde der Resonanzfrequenz ausgesetzt ist. Dann können wir den Strahlungsvektor der elektrischen Kraft an der Stelle des Atoms in drei aufeinander senkrechte Kom-

1) Vgl. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **31**. S. 617. 1924.

2) Wir setzen genauer gesagt voraus, daß die magnetische Aufspaltung einer Spektrallinie so gering ist, daß jede Komponente jede andere merklich noch so beeinflußt, als ob beide Komponenten genau gleiche Frequenz besäßen (eine spektroskopische Auflösung der Linie in ihre Zeemankomponenten also noch nicht möglich ist).

ponenten zerlegen, von denen die eine in der Richtung der magnetischen Kraftlinien (z-Richtung) die beiden andern in der Ebene senkrecht dazu gelegen sind (x- und y-Richtung), und auf welche im Zeitmittel gleiche Energiebeträge entfallen. Wir betrachten nun die Absorption und Reemission des Atoms im Anschluß an die Versuche von Wood und Ellet.[1]) Für die Anregung (Absorption) des Atoms in den drei Richtungen x, y, z sind hiernach, wie man in Analogie zum Kirchhoffschen Satze schließt, die im Quereffekt beobachteten Intensitäten von π- und σ-Komponenten maßgebend. Die Anregung der σ-Komponenten durch die Komponenten des Strahlenvektors in der x- und y-Richtung zusammen erfolgt demnach nach Maßgabe der „Sprungzahlen“[2]) für die σ-Komponenten (der Faktor $^1/_2$ für die „Intensitäten“ im Quereffekt wird durch die Zahl 2 der Komponenten des Strahlungsvektors kompensiert), wenn die Anregung in der z-Richtung nach Maßgabe der Sprungzahlen für die π-Komponenten erfolgt. Da nun für die Sprungzahlen — hier speziell in bezug auf die magnetischen Anfangsniveaus — die Summenregeln gelten, so folgt, daß alle einzelnen Niveaus des höheren Zustandes gleich stark angeregt werden. Nach unseren Regeln ergibt sich hieraus weiter, daß auch die Reemissions- (Fluoreszenz-) Strahlung *unpolarisiert* sein muß.

Wir ersehen aus dieser Überlegung, daß wir gleiche Anregungen der magnetischen Niveaus im allgemeinen nur unter Voraussetzung der Isotropie des von den Atomen erzeugten Strahlungsfeldes erhalten werden. Ist diese Voraussetzung nicht erfüllt, wie es bei den gewöhnlichen Strahlungsquellen (Bogen, Funke usw.) im allgemeinen der Fall ist, so resultiert eine Polarisation der Fluoreszenzstrahlung. Wir wollen die hierbei auftretenden Verhältnisse für die D_2-Linie des Na ($j = 3/2 \rightarrow j = 1/2$) quantitativ etwas näher verfolgen. Regen wir, indem wir von dem entgegengesetzten Extremfalle linear polarisierter Strahlung ausgehen, in der z-Richtung an, so verhalten sich die senkrecht zum Magnetfelde reemittierten Gesamtintensitäten der π- und σ-Komponenten wie

(a) $\qquad 8 : 2$.

1) Vgl. z. B. G. Joos, Physikal. Ztschr. 25. S. 130. 1924 sowie E. Pringsheim, ebenda 23. S. 324. 1924.

2) Vgl. Anm. 2 S. 277.

Die Floureszenzstrahlung zeigt also ausgesprochene Polarisation parallel zu den magnetischen Kraftlinien. Bei Anregung in der x- oder y-Richtung (mit der gleichen Primärenintensität) ergibt sich das Verhältnis

(b) $$2:5\ ,$$

also ein starkes Überwiegen der σ-Komponenten. (Die Zahlen in (a) und (b) sind so gewählt, daß sie auch untereinander verglichen werden können.) Durch Kombination von (a) und (b) erhält man die Polarisationsverhältnisse bei Anregung mit unpolarisierter Strahlung. Regen wir mit einer Primärstrahlung senkrecht zum Magnetfelde an, so entfallen auf die z- und x- bzw. y-Richtung gleiche Energien und wir erhalten:

(c) $$(8+2):(2+5)=10:7\ .$$

Bei Anregung parallel zum Felde absorbieren nur die σ-Komponenten und die Reemission erfolgt nach Maßgabe des Verhältnisses (b). Bei gleicher Primärintensität wie für (c) haben wir:

(d) $$4:10\ ^{1})\ .$$

Bei (c) überwiegen die π-, bei (d) die σ-Komponenten in der Fluoreszenzstrahlung. Auf wirkliche Strahlungsquellen angelangt, ergibt sich daher, daß die durch Resonanz erzwungene Polarisation der Strahlung von der Form der Strahlungsquelle wesentlich abhängen muß. Je langgestreckter die Strahlungsquelle in Richtung der Kraftlinien ist, desto überwiegender wird die Resonanz der σ-Komponenten. Wir sprechen die Vermutung aus, daß das experimentell vielfach bestätigte Vorherrschen der σ-Komponenten in dem im Magnetfeld emittierten Lichte [2])

---

1) Betrachten wir schließlich die gleichzeitige Einwirkung dreier unpolarisierter Primärstrahlenbündel gleicher Intensität in den drei Hauptrichtungen x, y, z, so bewirkt das Strahlenbündel parallel z eine Fluoreszenzstrahlung gemäß (d), das Strahlenbündel parallel x bzw. y gemäß (c). Insgesamt erhalten wir daher:

$$(4+2\cdot 10):(10+2\cdot 7)=1:1,$$

d. h. *keine* Polarisation der Resonanzstrahlung. Die drei Strahlenbündel sind also in ihrer Wirkung einem isotropen Strahlungsfelde äquivalent.

2) W. Wiechern, Experimentelle und theoretische Untersuchung über die teilweise Polarisation des im Magnetfelde emittierten Lichtes. Diss., Göttingen 1913. Vgl. ferner die Beobachtungen von Egoroff und Georgiewsky bei Voigt, Magneto- und Elektrooptik 1908, S. 77. Eine

in dem durch die Form der Lichtquelle bestimmten Resonanzeffekt seine Ursache haben könnte. In der Tat springt nach der Konstruktion der Backlampe, welche bei den Zeemanaufnahmen der letzten Zeit benutzt wurde, der Funke parallel den Kraftlinien über. Der Einfluß wird im allgemeinen um so bedeutender sein, je kleiner die Quantenzahlen j sind, zwischen denen der Übergang stattfindet. Der Polarisationseffekt dürfte sich demnach in der Hauptserie der Alkalien besonders bemerkbar machen.

Es scheint nicht ausgeschlossen, diese Erklärung des Polarisationseffektes einer Prüfung durch das Experiment zu unterziehen.

3. Wir können die Endformeln (6) und (16) noch in eine interessante Form bringen. Definieren wir drei Funktionen p, q, r von m, in denen ferner j als Parameter auftritt, durch die Gleichungen:

$$(21) \qquad \begin{cases} p(m) = j + m \\ q(m) = j - m \\ r(m) = m \end{cases},$$

so können wir (6) und (16) ersichtlich schreiben:

$$(6') \qquad \begin{cases} \Delta j = -1,\ j \to j-1: \\ \quad \sigma)\ J_- = \frac{1}{2} p(m)\, p(m-1) \\ \quad \pi)\ J_0 = p(m)\, q(m) \\ \quad \sigma)\ J_+ = \frac{1}{2} q(m)\, q(m-1) \end{cases}$$

$$(16') \qquad \begin{cases} \Delta j = 0,\ j \to j: \\ \quad \sigma)\ J_\pm = p(m)\, q(m-1) \\ \quad \pi)\ J_0 = r^2(m)\ . \end{cases}$$

Da nun in unseren Formeln m definitionsgemäß jeweils den größeren der beiden zu dem betreffenden Übergang gehörigen m-Werte bezeichnet, so bedeutet $m-1$ bei den σ-Komponenten

---

zusammenfassende Darstellung findet man in W. Voigts Artikel im Graetzschen Handbuch der Elektrizität und des Magnetismus, Bd. IV, S. 624. Neuerdings kommen vor allem die Intensitätsschätzungen von Back in Betracht. Ein wesentlicher Teil des Polarisationseffektes bei den Zeemanaufnahmen rührt von der Polarisation der Strahlung am Gitter her; vgl. P. Zeeman, Proc. Amsterdam, 26 Oktober 1907.

jeweils die kleinere Quantenzahl des Übergangs. Bei den π-Komponenten sind beide zugehörigen Quantenzahlen gleich m. Wir können demnach die Gln. (6′) und (16′) so deuten, daß sich (von einem konstanten Faktor abgesehen) die Intensitäten der Zeemankomponenten als *Produkt zweier Faktoren* darstellen lassen, von denen der eine dem Anfangs-, der andere dem Endzustande des Atoms zugeordnet ist. Bei den π-Komponenten kann diese Zuordnung allerdings nicht eindeutig vorgenommen werden.[1]) Damit tritt die Darstellung der Intensitäten in eine gewisse Parallele zur Termdarstellung der Frequenzen. Ebenso wie sich die Frequenzen aus zwei „Termen" zusammensetzen, von denen der eine zum einen, der andere zum anderen stationären Atomzustande gehört, gilt dies nunmehr auch für die Intensitäten. Dabei besteht jedoch ein charakteristischer Unterschied. Während nämlich die Terme, welche die Frequenzen bestimmen, nicht miteinander vertauscht werden können, da sie mit entgegengesetzten Vorzeichen in die Darstellung der Schwingungszahl eingehen — hierauf beruht die Möglichkeit, zwischen „Anfangs-" und „Endzustand" zu unterscheiden —, besteht in bezug auf die multiplikativen „Terme" der Intensitäten eine vollkommene Symmetrie, da bei der Produktbildung diese miteinander vertauscht werden können.

Die Intensitätsgesetze für die Zeemankomponenten sind im übrigen wesentlich einfacher als die Aufspaltungsgesetze der $\Delta\nu$; denn während für letztere nach der Landéschen g-Formel die drei Quantenzahlen s, l, j maßgebend sind[2]), kommt es für die Intensitäten nur auf den Übergang in der einen Quantenzahl j an. Wir können daher in bezug auf die Intensitäten im übertragenen Sinne von einer *erweiterten* Prewstonschen *Regel* sprechen.

4. Im Besitze der fertigen Intensitätsformeln sind wir schließlich auch imstande, auf die schon in der Einleitung berührte Frage zurückzukommen, ob die Aussagen des Korrespondenzprinzips über Intensitäten auf den Anfangs-, End- oder irgendeinen Zwischenzustand des Atoms zu beziehen seien. In dieser Form scheint die Frage nicht richtig gestellt zu sein. Eine jede Spektrallinie wird durch Paare von

1) Wir werden in § 9, 1 sehen, wie eine analoge Darstellung auch für die Multiplettintensitäten möglich ist.

2) vgl. § 8.

Quantenzahlen $n_1^{(i)}$ und $n_2^{(i)} = n_1^{(i)} + \Delta n^{(i)}$ charakterisiert. Ebenso wie die Schwingungszahl ν einer Spektrallinie eine gewisse Funktion dieser Quantenzahlen ist:

$$\text{(a)} \qquad \nu = T(n_1^{(i)}) - T(n_2^{(i)}),$$

so ist die Intensität J eine gewisse *andere* Funktion *derselben* Quantenzahlen:

$$\text{(b)} \qquad J = F(n_1^{(i)}, n_2^{(i)}) = f(n_1^{(i)}\, \Delta, n^{(i)}).$$

Wie wohl nun die Termdarstellung (a) der Frequenzen die Vorstellung diskrete Atomzustände, zwischen denen Übergänge stattfinden, nahe legt, so ist doch a priori die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß die Darstellung (b) der Intensitäten dieselbe einfache Vorstellung (Versinnlichung) nicht mehr zuläßt.[1]) Aus diesem Grunde können auch gegen alle Art Mittelungsverfahren „zwischen Anfangs- und Endbahn" prinzipielle Bedenken erhoben werden.[2])

II. Multipletts und Bandenspektren.

§ 5. Dieselben allgemeinen Gesichtspunkte führen auch bei den Intensitäten der Multiplett- und Bandenlinien zum Ziel. Dabei ist das Problem in mathematischer Hinsicht wesentlich verwickelter. Die Lösung gelingt durch Anwendung funktionentheoretischer Hilfsmittel.

Ein gemeinsamer Zug der in dieser Abhandlung behandelten Intensitätsprobleme besteht ferner darin, daß ihnen allen dieselben korrespondenzmäßigen Formeln (3) zugrunde liegen:

---

1) Zwar weisen die Darstellungen (6′) und (16′) der Zeemanintensitäten, wie wir unter 3. bemerkten, eine gewisse Analogie zu der Termdarstellung der Frequenzenanf. Doch ist, wie wir hervorhoben, die Zuordnung der „Terme" der Intensitäten zu den Quantenzahlen des „Anfangs"- und „Endzustandes" bei den π-Komponenten schon nicht mehr eindeutig. Bei den Intensitäten der Multiplett- und Bandenlinien besteht diese Analogie nur noch teilweise.

2) Ein derartiger Weg zur Berechnung der Intensitäten der Zeemankomponenten wird von Jg. Tamm, Ztschr. f. Phys. 34. S. 59. 1925 eingeschlagen. Die Mittelung wird hier auf einer Geraden im J_1-Raume zwischen Anfangs- und Endzustand vorgenommen, analog dem Kramers-Bohrschen Verfahren zur Berechnung der ν_{qw}. Die Endformeln stimmen mit den hier abgeleiteten nicht überein.

$$(3') \quad \begin{cases} \text{(I)} & \frac{1}{2}(1 \pm \cos\vartheta)^2 : \sin^2\vartheta : \frac{1}{2}(1 \mp \cos\vartheta)^2 \\ \text{(II)} & \frac{1}{2}\sin^2\vartheta : \cos^2\vartheta : \frac{1}{2}\sin^2\vartheta \quad , \end{cases}$$

wobei wir das Argument Θ in (3) zum Unterschied durch ϑ ersetzt haben. Der gemeinsame Grund hierfür liegt darin, daß es sich kinematisch in allen Fällen um eine Präzessionsbewegung handelt.

A. Bandenspektren.

§ 6. Das Modell für die einfachsten Typen von Bandenspektren mit Nullzweig ist der symmetrische Kreisel (idealisierte zweiatomige Molekel). Dem stationären Bewegungszustand entspricht ein gequantelter Drehimpuls um die Figurenachse der Molekel (Verbindungslinie der Kerne) mit der Quantenzahl m_0 und ein gequantelter Gesamtdrehimpuls mit der Quantenzahl m. Die Figurenachse, in welche zugleich (im Mittel) das elektrische Moment der Molekel hineinfällt, beschreibt dann eine Präzessionsbewegung um die Achse des gesamten Impulsmoments, wobei die gegenseitige Neigung der Achsen durch

$$(22) \qquad \cos\vartheta = \frac{m_0}{m}$$

bestimmt ist.[1]) Nach der Bedeutung der Quantenzahlen m und m_0 gilt stets:

$$(23) \qquad m_0 \leqq m .$$

Was sodann den modellmäßigen Unterschied zwischen den ultraroten Rotationsschwingungsbanden und den sichtbaren Bandenspektren mit Nullzweig anbelangt, so besteht dieser darin, daß für letztere ein Drehimpuls um die Figurenachse vorhanden ist, für erstere nicht. Zur Begründung der Intensitäten der beiden Teilbanden (positiver und negativer Zweig) in den einfacheren Rotationsschwingungsbanden hat schon R. H. Fowler[2]) Summenregeln herangezogen. Es zeigt sich dabei, daß man, um mit der Erfahrung in Übereinstimmung zu sein, den einzelnen Rotationszuständen m der Molekel die diskreten statistischen Gewichte

1) Vgl. hierzu A. Sommerfeld, Atombau u. Spektrallinien, 4. Aufl. Kap. 9, § 6 sowie Anhang 9, S. 816.

2) Phil. Mag. 49. S. 1272. 1925.

(24) $$P = 1, 3, 5, 7, \ldots.$$

beizulegen hat. Denn nur für diese Reihe werden die Intensitäten, wie sich aus nachfolgendem Schema ergibt, eine monoton anwachsende (im besondern lineare) Funktion der Laufzahl der Linien. Da hierbei nach der Auswahlregel des Rotators m nur um ± 1 springen kann, haben wir die mittlere Reihe $\Delta m = 0$ durch Nullen ausgefüllt.

Schema 3.

m'			$1/2$	$3/2$	$5/2$	$7/2$	$9/2$	. . .
	m		0	1	2	3	4	. . .
		P	1	3	5	7	9	. . .
$1/2$	0	1	0	1				
$3/2$	1	3	1	0	2			
$5/2$	2	5		2	0	3		
$7/2$	3	7			3	0	4	
$9/2$	4	9				4	0	. . .
.	.	.					. . .	
.	.	.						
.	.	.						

Bei der Zuordnung der Gewichte P zu den Rotationsquantenzahlen erhebt sich eine eigenartige Schwierigkeit. Setzen wir mit Sommerfeld $P = 2m + 1$, so wird

(23) $$m = 0, 1, 2, 3, \ldots.$$

Statt dieser ganzzahligen Werte hat man, wie Kratzer[1]) betont hat, die halbzahligen Werte

(24) $$m' = 1/2, 3/2, 5/2, 1/2, \ldots.$$

zu benutzen, um das Ausfallen der *einen* Nullinie erklären zu können. (Die Reihe (24) entspricht der Landéschen Normierung $P = 2m'$.) Zur Nullinie gehören dann die Übergänge $1/2 \longrightarrow -1/2$ bzw. $-1/2 \longrightarrow 1/2$, welche nach der Frequenzbedingung an *eine* Stelle des Spektrums zusammenfallen. In unserem Schema liegen diese Übergänge in der Fortsetzung des positiven und negativen Zweiges schon außerhalb des Randes, aber unmittelbar an die realen Intensitäten anschließend. Daß zu diesen Übergängen die Intensität 0

1) Münchener Akad. 1922, S. 107; Ann. d. Phys. 71. S. 84. 1923.

gehört, folgt nach den Summenregeln.[1]) Wir scheinen somit wegen der Frequenzbedingung zwischen den beiden Reihen (22) und (23) keine freie Wahl mehr zu haben. Wenn wir im folgenden trotzdem in Analogie zu $P = 2j + 1$ bei den Multipletts die Reihe (22) unsern Intensitätsangaben zugrundelegen, so müssen wir uns dabei stets bewußt bleiben, daß wir mit m nur eine Numerierungsziffer, keine unmittelbar mechanisch deutbare Größe kennzeichnen. In demselben formalen Sinne verstehen wir weiterhin bei den sichtbaren Banden mit Nullzweig unter m_0 den kleinsten Wert, den m annehmen kann (vgl. Ungl. (23)); bei den Bandenspektren ohne Nullzweig wird $m_0 = 0$.

Ein Bandensystem als Ganzes ist nunmehr durch einen Quantensprung in m_0 charakterisiert. Die Symmetrie der bisher entwirrten Bandenspektren in bezug auf den positiven und negativen Zweig sowie die Deslandressche Termdarstellung deuten auf $\Delta m_0 = 0$. Auf diesen Übergang findet die Proportion (II, 3′) Anwendung, wobei ϑ gemäß (22) einzusetzen ist. Banden vom Typus $\Delta m_0 = \pm 1$ dürften dagegen gegenwärtig wohl kaum nachgewiesen sein (Proportion I, 3′). Trotzdem läßt sich auch für diese die Frage nach den Intensitäten ohne größere Schwierigkeiten beantworten (s. § 11).

Die Proportion (II) gilt nach ihrer Ableitung zunächst nur für die relativen Intensitäten J_-, J_0, J_+ der drei Übergänge $\Delta m = -1,\ 0,\ +1$ bei festgehaltenem m (positiver oder R-Zweig, Null- oder Q-Zweig, negativer oder P-Zweig.)[2]) Postulieren wir aber *Summenregeln*, wonach die Intensitätssummen (in Analogie zu den Gesetzen bei den Multipletts) für Anfangs- und Endniveaus dem Gewichte $P = 2m + 1$ proportional sind, so haben wir jedes Glied der Proportion noch mit $2m + 1$ zu multiplizieren, um angenäherte Intensitäten auch in Abhängigkeit von m zu erhalten. Dies ergibt mit Rücksicht auf (22):

$$(25) \qquad J_0 : J_\pm = (2m + 1)\frac{m_0^2}{m^2} : \frac{1}{2}(2m + 1)\frac{m^2 - m_0^2}{m^2}.$$

§ 7. *Verschärfung der Intensitätsformeln nach einem funktionentheoretischen Gesichtspunkt.* Wie schon in der Einleitung

1) Hierauf hat mich freundlicherweise Hr. F. London aufmerksam gemacht.

2) Die letzteren Bezeichnungen nach Heurlinger.

hervorgehoben, nehmen wir an, daß alle Intensitätswerte einer spektralen Feinstruktur, von Störungen und dem Einfluß der Boltzmannschen Verteilung gereinigt, in *rationalen Zahlenverhältnissen* zueinander stehen. *Wir machen nun die weitergehende Annahme, daß auch die die Intensitäten in ihrer Abhängigkeit von äen maßgebenden Quantenzahlen darstellenden Funktionen rationale Funktionen sind.*[1])

Wir behandeln in diesem Paragraphen die Bandenspektren mit Nullzweig vom Typus $\Delta m_0 = 0$, $m_0 \neq 0$ nach diesem Gesichtspunkte.

Wir gehen von dem Intensitätsschema aus:

Schema 4.

$\Delta m_0 = 0$.

m	m_0	m_0+1	$\cdots$	m_0+p-1	m_0+p	$\cdots$
m_0	x_{m_0}	y_{m_0+1}				
m_0+1	y_{m_0+1}	x_{m_0+1}				
				y_{m_0+p-1}		
m_0+p-1		y_{m_0+p-1}		x_{m_0+p-1}	y_{m_0+p}	
m_0+p				y_{m_0+p}	x_{m_0+p}	

Das Schema ist nach links oben durch den Minimalwert $m = m_0$ begrenzt, während es nach rechts unten offen ist. Die mittlere diagonale Reihe erfüllen die Intensitäten J_0, die beiden Parallelreihen J_+, die wir bzw. mit x und y bezeichnen (wobei $J_- = J$ aus den Summenregeln folgt). Wie die Indizes andeuten, charakterisieren wir hier (wie auch sonst durchweg)

1) Offenbar geht die zweite Annahme über die erste tatsächlich weit hinaus, da bekanntlich nicht jede Funktion, welche für gewisse rationale Werte ihres Arguments (die Quantenzahlen sind ganz- oder halbzahlig!) rationale Funktionswerte annimmt, analytisch auch eine rationale Funktion darstellt. Als Beispiel darf hier die Gauss-Legendresche Γ-Funktion angeführt werden, welche für alle ganzzahligen positiven Werte n ihres Arguments die ganzzahligen Werte $(n-1)!$ annimmt, und doch bekanntlich eine transzendente Funktion ist.

eine Intensität durch die jeweils größere Quantenzahl des betreffenden Übergangs.

Die y lassen sich nun aus den x und den statistischen Gewichten P durch sukzessive Anwendung der Summenregeln berechnen. Man findet:

$$(26)\quad \begin{cases} y_{m_0+p} = P_{m_0+p-1} - P_{m_0+p-2} + \cdots \pm P_{m_0} \\ \qquad - (x_{m_0+p-1} - x_{m_0+p-2} + \cdots \pm x_{m_0}) \,. \end{cases}$$

Nach unserer Annahme setzen wir x als eine rationale Funktion von m und m_0 voraus und verlangen gleichzeitig, daß auch y eine rationale Funktion von m und m_0 ist, derart, daß x und y den korrespondenzmäßigen Formen (25) möglichst nahe kommen. In dieser sehr allgemeinen Forderung ist zugleich eine wesentliche Einschränkung für die x enthalten, da es nur für eine wohldefinierte Klasse von Funktionen möglich sein wird, die durch (26) bestimmten Funktionswerte y durch eine rationale Funktion von p bzw. von m zu interpolieren. (Es werde $m = m_0 + p$ gesetzt.) Wir haben daher die analytischen Bedingungen aufzusuchen, unter denen die in (26) auftretenden Reihen mit der veränderlichen Gliederzahl p in einen rationalen Ausdruck in m und m_0 zusammengefaßt werden können. Die Reihe der P kann nun stets durch einen rationalen Ausdruck geschlossen dargestellt werden ($P = 2m + 1$ eine *ganze* rationale Funktion von m). Nach (25) dürfen wir dagegen x bzw, J_0, von einem von m unabhängigen Faktor abgesehen, jedenfalls in der Form

$$(27)\quad \frac{L(m)}{Q(m)} = \frac{m + \alpha}{m^2 + 2\beta m + \gamma},$$

d. h. einer *gebrochen*-rationale Funktion von m annehmen. (L und Q bedeuten die Zeichen für „lineare" und „quadratische" Funktion, α, β, γ sind die zu bestimmenden Konstanten.) Summen über rational gebrochene Funktionen lassen sich aber nur unter ganz bestimmten Bedingungen als rationale Funktionen der oberen und unteren Grenze darstellen. (Funktionen, für welche dies möglich ist, wollen wir im folgenden gelegentlich kurz „summierbar" nennen.)

Wir ersetzen in L und Q das Argument m durch z und nehmen zunächst die Partialbruchzerlegung vor:

$$(28)\quad \frac{L(z)}{Q(z)} = \frac{1}{\mu - \mu'}\left(\frac{\mu + \alpha}{z - \mu} - \frac{\mu' + \alpha}{z - \mu'}\right),$$

wobei

$$\begin{cases} \mu = -\beta + \sqrt{\beta^2 - \gamma} \\ \mu' = -\beta - \sqrt{\beta^2 - \gamma} \end{cases} \tag{29}$$

die Wurzeln von $Q(z)$. Nunmehr betrachten wir die Summe

$$\sum_{z=m_0}^{z=m-1} (-1)^z \frac{L(z)}{Q(z)}, \tag{30}$$

welche bis auf das Vorzeichen mit der Reihe der x in (26) übereinstimmt. Um Komplikationen in unseren Überlegungen auszuschließen, sollen m und m_0 als geradzahlig vorausgesetzt werden (eine unwesentliche Einschränkung, welche wir nachträglich leicht würden aufheben können).[1]) Die Summe (30) definiert dann für alle geradzahligen Werte m und m_0 eine Funktion dieser Veränderlichen. Die zu beantwortende Frage läßt sich nun folgendermaßen präzisieren: Welche Beziehungen müssen zwischen den Konstanten α, β, γ bestehen, damit die durch die Reihe (30) definierte diskontinuierliche Funktion durch eine *rationale* Funktion $F(m, m_0)$ der nunmehr als kontinuierlich veränderlich angenommenen Argumente m und m_0 interpoliert werden kann?

Da der Absolutwert der Reihenglieder mit wachsendem Argument x unbegrenzt abnimmt, so läßt sich (30) immer in die konvergenten unendlichen Reihen zerlegen:

$$\sum_{m_0}^{m-1} = \sum_{m_0}^{\infty} - \sum_{m}^{\infty}. \tag{31}$$

Gemäß dieser Zerlegung untersuchen wir die Abhängigkeit der Summe links von der unteren und oberen Grenze, indem wir die Summen rechts in ihrer Abhängigkeit von der unteren Grenze allein betrachten, eine offenbar einfachere Aufgabe, da die obere Grenze jeweils im Unendlichen liegt. Wir definieren daher, unter m und m_0 nunmehr beliebige (komplexe) Variabeln verstanden, eine analytische Funktion

$$G(m) = \sum_{z=m}^{\infty} (-1)^z \frac{L(z)}{Q(z)}, \tag{32}$$

---

1) m und m_0 könnten ebensogut beide als ungerade vorausgesetzt werden.

aus welcher wir

$$F(m, m_0) = G(m_0) - G(m) \tag{33}$$

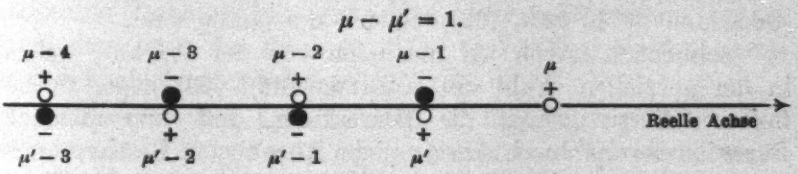
herleiten. Der Wert dieser letzteren Funktion stimmt, wenn m und m_0 im besonderen reell und geradzahlig sind, nach (31), (32) und (33) mit dem Werte der Summe (30) überein. Darüber hinaus ist die so definierte Funktion $F(m, m_0)$ durch das denkbar einfachste analytische Verhalten ausgezeichnet. Denn die Hilfsfunktion $G(m)$, welche wir nach (28) schreiben können:

$$\begin{cases} G(m) = \frac{1}{\mu - \mu'}\Big\{(\alpha+\mu)\Big(\frac{1}{m-\mu} - \frac{1}{m+1-\mu} + \frac{1}{m+2-\mu} \mp \dots\Big) \\ \qquad + (\alpha+\mu')\Big(-\frac{1}{m-\mu'} + \frac{1}{m+1-\mu'} - \frac{1}{m+2-\mu'} \pm \dots\Big)\Big\} \end{cases} \tag{34}$$

ist eine der ganzen komplexen m-Ebene mit Ausnahme der Polstellen erster Ordnung

$$\begin{cases} 1.\ m = \mu, & m = \mu - 1, & m = \mu - 2, & \dots. \\ 2.\ m = \mu', & m' = \mu' - 1, & m = \mu' - 2, & \dots. \end{cases} \tag{35}$$

reguläre Funktion der Veränderlichen m. Wegen der im allgemeinen unendlichen Anzahl von Singularitäten ist G und damit auch F im allgemeinen eine transzendente Funktion. Sollen G und F im besonderen *rationale Funktionen* sein, so



Komplexe m-Ebene.
Fig. 1.

müssen die Pole (35) von einer gewissen Stelle an zusammenfallen und sich aufheben (vgl. Fig. 1).[1]) Die *hinreichende und notwendige Bedingung* hierfür ist, daß die Wurzeln μ und μ' reell sind und ihre Differenz

$$\mu - \mu' = 1 \text{ oder } 3 \text{ oder } 5 \text{ oder } 7 \dots. \tag{36a}$$

---

1) Den Hinweis hierauf verdanke ich einer freundlichen Mitteilung von Hrn. Prof. Sommerfeld.

oder irgendeine ungerade Zahl ist, während gleichzeitig

$$\alpha + \mu' = -(\alpha + \mu), \quad \text{d. h. } \mu + \mu' = -2\alpha ; \tag{36b}$$

oder nach (29):

$$\begin{cases} \alpha = \beta \\ \beta^2 - \gamma = \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \end{cases} \tag{36}$$

Wie aus (34) ersichtlich, heben sich dann alle Glieder bis auf eine ungerade Anzahl heraus; unsere Bedingungen sind also jedenfalls hinreichend.[1]) Die Fälle, daß

$$\mu - \mu' = 2 \text{ oder } 4 \text{ oder } 6 \text{ oder } 8 \ldots .$$

oder irgendeine (von 0 verschiedene) gerade Zahl ist, kommen dagegen nicht in Betracht; es müßte dann nämlich gleichzeitig sein:

$$\alpha + \mu = \alpha + \mu', \quad \text{d. h. } \mu - \mu' = 0 ,$$

was einen Widerspruch enthält. Ebenso ist der Fall $\mu - \mu' = 0$ auszuschließen, für welchen die Partialbruchzerlegung nicht möglich ist. In diesem Falle wird

$$G(m) = \frac{m+\alpha}{(m+\beta)^2} - \frac{m+1+\alpha}{(m+1+\beta)^2} + \frac{m+2+\alpha}{(m+2+\beta)^2} - \ldots ,$$

also jedenfalls transzendent. Wir erkennen nunmehr aus der Anordnung der Pole (35) leicht (Fig. 1), daß die Bedingungen (36a) und (36b) bzw. (36) zugleich notwendig sind.

Schließlich haben wir uns noch von der Willkür, welche in der speziellen Wahl des Ansatzes (32), (33) liegt, zu befreien. Hierzu genügt die Bemerkung, daß eine rationale Funktion bereits durch eine endliche Anzahl von Bestimmungsstücken festgelegt ist. Da nun durch die Reihe (30) die Werte der Funktion $F(m, m_0)$ sogar an unendlich vielen Stellen vorgegeben werden, so ist es nachträglich gleichgültig, mittels welcher analytischen Funktionen wir die Bedingungen der Rationalität gefunden haben.[2])

Die Bedingungsgleichungen (36) erlauben, zwei der un-

---

1) $\mu - \mu' = -1$ oder -3 oder -5 oder $-7 \ldots$ statt (36a) bietet nichts Neues (Vertauschung von μ und μ').

2) $F(m, m_0)$ ist die sogenannte Hauptlösung der Differenzengleichung des Problems, vgl. z. B. N. E. Nörlund, Differenzenrechnung (Grundlehren der mathem. Wiss.), S. 40.

bestimmten Konstanten α, β, γ, etwa α und γ, zu eliminieren. Machen wir die nach (36) mögliche einfachste Annahme: $n=0$, $\beta^2-\gamma=\frac{1}{4}$, so wird nach (27)

$$\frac{L(m)}{Q(m)}=\frac{m+\beta}{(m+\beta-\frac{1}{2})(m+\beta+\frac{1}{2})} \tag{37a}$$

und, da $\mu=\frac{1}{2}-\beta$, $\mu'=-\frac{1}{2}-\beta$,

$$G(m)=\frac{\alpha+\mu}{m-\mu}=\frac{\frac{1}{2}}{m-\frac{1}{2}+\beta}. \tag{38a}$$

Für $n=1$, $\beta^2-\gamma=\frac{9}{4}$; $\mu=\frac{3}{2}-\beta$, $\mu'=-\frac{3}{2}-\beta$ wird dagegen

$$\frac{L(m)}{Q(m)}=\frac{m+\beta}{(m+\beta-\frac{3}{2})(m+\beta+\frac{3}{2})}, \tag{37b}$$

$$G(m)=\frac{1}{2}\left(\frac{1}{m-\frac{1}{2}+\beta}-\frac{1}{m-\frac{1}{2}+\beta}+\frac{1}{m+\frac{1}{2}+\beta}\right) \tag{38b}$$

usw. Man übersieht leicht: Für noch höhere Ansätze kompliziert sich zwar nicht $L(m)/Q(m)$, dagegen $G(m)$ und damit $F(m, m_0)$ schrittweise. Nach (26) müssen daher in y nacheinander Nenner 1., 3., 5. usw. Grades in m auftreten, während nach dem Korrespondenzprinzip, Gl. (25), ein Nenner m^2 zu erwarten ist. Man bemerkt aber zugleich, daß der quantenstatistische Faktor $2m+1$ zusammen mit $^1/_2 m^2$ ein asymptotisches Verhalten wie $1/m$ ergibt. Wir treffen somit unsere Wahl zugunsten der Formeln (37a) und (38a), als den durch größte Einfachheit ausgezeichneten.[1])

Außer in der Unbekannten β liegt eine weitere Unbestimmtheit in dem zu $L(m)/Q(m)$ hinzuzufügenden (von m unabhängigen) Normierungsfaktor. Diese letztere Unbestimmtheit läßt sich aber beheben. Normieren wir die Intensitäten dadurch, daß wir in (26) direkt $P=2m+1$ einsetzen, so werden die Intensitätsformeln:

$$\begin{cases} J_0=x_m=2m_0(m_0+\beta-\frac{1}{2})\dfrac{m+\beta}{(m+\beta-\frac{1}{2})(m+\beta+\frac{1}{2})} \\ J_{\pm}=y_m=\dfrac{(m-m_0)(m+m_0+\beta-\frac{1}{2})}{m+\beta-\frac{1}{2}}. \end{cases} \tag{39}$$

1) Wir nehmen also an, daß sich bei der Verschärfung der Formeln (26) eine Potenz m herauskürzt.

Bei dem rechnerischen Nachweis dieser Formeln, welchen wir, da er einige Umständlichkeiten erfordert, übergehen, war der folgende Gesichtspunkt maßgebend: Bildet man gemäß (26) die sukzessiven Werte von y, so erkennt man leicht, daß sich wegen des wechselnden Vorzeichens der Reihenglieder x alle y_m mit geradem Index einerseits, ungeradem Index andererseits durch einheitliche analytische Ausdrücke darstellen lassen, daß aber beide Darstellungen im allgemeinen in einem Parameterwert voneinander verschieden sind. Damit beide Darstellungen auch in diesem übereinstimmen, müssen P und x in bestimmter Weise gegenseitig normiert sein.[1]) Einer solchen Normierung entsprechen die Ausdrücke (39). Fordert man nun in möglichster Anlehnung an das Korrespondenzprinzip, daß die ersten Glieder der Entwicklung von $J_0/J_\pm$ nach fallenden Potenzen von m, wenn man einerseits die Ausdrücke (25), andererseits (39) einsetzt, miteinander übereinstimmen, so ergibt sich $\beta = {}^1/_2$. Daher nach (39):

$$(40) \qquad \begin{cases} J_0 = m_0^2 \dfrac{2m+1}{m(m+1)} \\ J_\pm = \dfrac{m^2 - m_0^2}{m}. \end{cases}$$

Wir verschweigen nicht, daß der letzte Schluß nicht ganz zwingend ist wegen der Willkür, welche der Definition von m_0 anhaftet (vgl. S. 293). Wir werden die Formeln (40) in § 11, 2 in anderer Weise bestätigen.

B. Multipletts.[2])

§ 8. Bei den Multipletts (beliebiger Stufe) legen wir den Proportionen (3′) S. 291 folgende Modellvorstellung zugrunde: Das gesamte Impulsmoment der nicht abgeschlossenen Schalen

1) Verschiedene Darstellungen für gerade und ungerade m-Werte können einem regelmäßigen Intensitätswechsel von starken und schwachen Linien entsprechen. Derartige Intensitätsanomalien sind tatsächlich bei den positiven und negativen Stickstoffbanden sowie bei den positiven Kohlebanden beobachtet worden, wobei es dahingestellt sei, ob es sich etwa nur um bloße Ineinanderschiebung zweier Serien handelt. Diese Intensitätsanomalie tritt aber sicher nicht bei den Cyanbanden auf. Vgl. R. Mecke, Ztschr. f. Phys. **32**. S. 829. 1925.

2) Vgl. hierzu A. Sommerfeld und H. Hönl, Sitzungsber. d. Preuß. Akad. **9**. S. 141. 1925; in diesem Abschnitt als a. a. O. zitiert. Die Quantenzahlen, die a. a. O. j_i und j_a genannt wurden, bezeichnen wir jetzt im Anschluß an neuere Arbeiten mit s und l.

des Atoms werden nach Heisenberg[1]) durch die Quantenzahl l charakterisiert. Dann entpsricht einem

Term:	S,	P,	D,	F,	G,	....
$l =$	0,	1,	2,	3,	4,	....

Ferner ist für jeden Multipletterm charakteristisch seine Multiplizität r. Diese berechnet sich aus dem Impuls s des Atoms im S-Zustande ($l = 0$) aus der Gleichung

$$r = 2s + 1 .$$

Aus l und s setzt sich das gesamte Impulsmoment j des Atoms vektoriell zusammen, um welches s und l eine Präzession ausführen. Unter ϑ verstehen wir dann den Winkel zwischen j und l in dem Vektorendreieck s, l, j, also denjenigen Winkel, welcher der Seite s gegenüberliegt. Somit berechnet sich ϑ aus den drei Seiten des Dreiecks:

$$\cos\vartheta = \frac{j^2 + l^2 - s^2}{2lj}. \tag{41}$$

Zu einem Quantensprung in l um ± 1 gehören die Proportionen (I, 3′), zu einem solchen um 0 die Proportionen (II, 3′). $\Delta l = \pm 1$ tritt nach der allgemeinen Termsystematik nur bei Kombinationen zwischen „ungestrichenen" Termen untereinander und „gestrichenen" Termen untereinander auf. Zu dieser Klasse gehören die am längsten bekannten Multiplettstrukturen. $\Delta l = 0$ kommt dagegen nur bei Kombinationen zwischen gestrichenen und ungestrichenen („heteromorphen") Termen vor (Auswahlregel von Laporte). Nunmehr verhalten sich die Intensitäten J_-, J_0, J_+ der Übergänge $\Delta j = -1, 0, +1$ bei festgehaltenem j angenähert wie die aufeinander folgenden Glieder der zugehörigen Proportion (3′). Um die relativen Intensitäten auch in Abhängigkeit von j angenähert zu erhalten, haben wir, wie durch die *Summenregeln* nahe gelegt wird, jedes Glied der Proportion mit dem statistischen Gewichte $P = 2j + 1$ zu multiplizieren. Die noch unverschärften Formeln sind daher nach (41), wie eine einfache Umrechnung ergibt:

$$\Delta l = -l, \text{ Multiplett } l \to l - 1:$$

$$J_- : J_0 : J_+ = (2j+1)\frac{\{(j+l)^2 - s^2\}}{16j^2l^2} : (2j+1)\frac{\{(j+l)^2 - s^2\}\{s^2 - (j-l)^2\}}{8j^2l^2} : (2j+1)\frac{\{s^2 - (j-l)^2\}}{16j^2l^2}. \tag{42}$$

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 32. S. 345. 1925.

$$\Delta l = 0, \text{ Multiplett } l \to l:$$

$$(43)\quad \left\{ \begin{array}{c} J_0 : J_\pm \\ = (2j+1)\dfrac{\{j^2+l^2-s^2\}}{8j^2l^2} : (2j+1)\dfrac{\{(j+l)^2-s^2\}\{s^2-(j-l)^2\}}{16j^2l^2} \end{array} \right. .$$

Die Intensitäten der Multipletts $\Delta l = +1$, $l-1 \to l$ gehen aus $\Delta l = -1$, $l \to l-1$ durch bloße Vertauschung des Anfangs- und Endwertes von j und l hervor.

A. a. O. wurde die jetzige Quantenzahl l im wesentlichen mit der azimutalen Quantenzahl k des Leuchtelektrons identifiziert ($l = k - 1$). Auf Grund der ursprünglichen Modellvorstellung lassen sich die zu $\Delta l = 0$ gehörigen korrespondenzmäßigen Formeln (II, 3′) nur unter sehr künstlichen Annahmen ableiten.[1]) Beim gegenwärtigen Modell fällt indessen, wie schon Kronig[2]) hervorhebt, diese Schwierigkeit fort. Daß unsere Intensitätsformeln auch im Falle $\Delta l = 0$ recht gut mit der Erfahrung übereinstimmen, darf als eine Bestätigung der der neuen Termsystematik zugrunde liegenden Vorstellungen angesehen werden.

Interkombinationen (Kombination zwischen verschiedenen Termsystemen r) schließen wir vorerst aus (vgl. § 12, 3).

§ 9. *Die Intensitätsformeln für die Multiplettlinien und ihre Eindeutigkeit.* Die quantentheoretische Verschärfung der Intensitätsformeln (42) und (43) kann in zwei Schritten vorgenommen werden.

1. Die aus den geschweiften Klammern gebildeten Ausdrücke sind insgesamt Polynome 4. Grades in den Quantenzahlen s, l, j, von denen sich jedes mit Ausnahme des Zählers in J_0, $\Delta l = 0$ in 4 *reelle Linearfaktoren* zerlegen läßt. Dieser Umstand legt es nahe, die bei den Intensitäten der Zeemankomponenten (§ 2 und 3) benutzte Methode der Verschärfung anzuwenden.

Die Linearfaktoren verschwinden:

---

1) Vgl. A. Sommerfeld u. W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 11. S. 143. 1922.

2) R. de L. Kronig, Ztschr. f. Phys. 33. S. 216. 1925.

$$\Delta l = -1 : J_- = 0 \text{ für } \begin{cases} j = -s - l \text{ (doppelt. Nullst.)} \\ j = s - l \text{ („ „)} \end{cases}$$

$$\left.\begin{array}{l} \Delta l = 0 : J_0 = 0 \\ \Delta l = -1 : J_\pm = 0 \end{array}\right\} \text{ für } \begin{cases} j = -s - l \\ j = s - l \\ j = l - s \\ j = l + s \end{cases}$$

$$\Delta l = -1 : J_+ = 0 \text{ für } \begin{cases} j = l - s \text{ (doppelt. Nullst.)} \\ j = l + s \text{ („ „)} \end{cases}$$

Von diesen Nullstellen kann jede mit Ausnahme von $-s-l$ in der Nähe des Randes eines Schema 1 bzw. 2 liegen, analog gebildeten Schemas. Die Begrenzung dieser Schemata ist dann durch die äußersten j-Werte (algebraische Addition von s und l)

$l > s$ (permanente Multiplizität): $l+s \ldots l-s$

$l < s$ (impermanente „): $s+l \ldots s-l$

bestimmt. Wie die Zähler in (42) und (43) — von der genannten Ausnahme abgesehen — daher quantentheoretisch festzulegen sind, wurde a. a. O. § 5 beschrieben.[1]) Dabei ergeben sich auch diejenigen „verschärften" Nullstellen, welche nicht in der Nähe eines Randes gelegen sind ($-s-l$) eindeutig durch „Spiegelung" in bezug auf die Stelle $j = -\frac{1}{2}$[2]) (vgl. hierzu die graphischen Darstellungen a. a. O. § 6). Nach den korrespondenzmäßigen Formeln (42) und (43) gehen nämlich J_- und J_+ ineinander über, wenn man j durch $-j$ ersetzt, während J_0 in sich selbst übergeht. (Antisymmetrie der Intensitäten in bezug auf die Stelle $j = 0$.) Die Summenregeln, welche Proportionalität der Intensitätssummen mit dem Quantengewicht $2j+1$ verlangen, zeigen aber, daß diese Antisymmetrie exakt in bezug auf die Stelle $j = -\frac{1}{2}$ besteht.

Unter Hinweis auf die frühere Arbeit von Sommerfeld und Verf. können wir somit gleich zum Resultat übergehen und dieses folgendermaßen zusammenfassen: Führen wir die Abkürzungen

$$(44)\quad \begin{cases} P(j) = (j+l-s)(j+l+s+1) = (j+l)(j+l+1) - s(s+1) \\ Q(j) = (-j+l+s)(j-l+s+1) = s(s+1) - (j-l)(j-l+1) \\ R(j) = j(j+1) + l(l+1) - s(s+1) \end{cases}$$

1) Daß die Nullstellen der Zählerfaktoren unter Umständen durch die hinzutretenden Nenner aufgehoben werden könnten, bedeutet keine wesentliche Schwierigkeit; wir betrachten derartige Fälle weiter unten.

2) Dieses Argument wurde a. a. O. selbst noch nicht hervorgehoben.

ein, so entsprechen den Zählerfaktoren in (42) und (43) die folgenden Kombinationen:

$$\Delta l = -1,\ l \to 1 - 1:$$

$$(45)\qquad \begin{cases} J_- : \frac{1}{2} P(j)\, P(j-1) \\ J_0 : \quad P(j)\, Q(j) \\ J_+ : \frac{1}{2} Q(j)\, Q(j-1) \end{cases}$$

$$\Delta l = 0,\ l \to l:$$

$$(46)\qquad \begin{cases} J_+ : \frac{1}{2} P(j)\, Q(j-1) \\ J_0 : \frac{1}{2} R(j)^2 . \end{cases}$$

Allerdings gelingt a. a. O., wie erwähnt, die Begründung des Zählerfaktors $R(j)^2$ in J_0, $\Delta l = 0$ nicht auf diesem Wege, da die Nullstellen von $R(j)$ nicht die Begrenzung des Schemas der realen Intensitäten bilden (sondern unter Umständen in dasselbe hineinfallen und dabei zu einem charakteristischen Auswahlverbot Anlaß geben, vgl. a. a. O. § 4, S. 153). Indessen drängt sich in diesem Ausnahmefalle die quantentheoretische Verschärfung in Analogie zur Landéschen g-Formel nahezu von selbst auf.[1]) Wie man sofort sieht, folgt aus $R(j)^2$ für $l = s$ das Landésche Verbot $j = 0 \to j = 0$ (entsprechend dem zweiten Landéschen Verbot $m = 0 \to m = 0$, $\Delta j = 0$ bei den Zeemaneffekten).

Eine bemerkenswerte Analogie zu den Intensitäten der Zeemankomponenten tritt in der vollkommenen Übereinstimmung der Formen (6) und (16) und (45) und (46) einerseits, andererseits hervor (Ersetzung von p, q, r durch P, Q, R und des Arguments des m durch j). Auf das Interesse, das die hierin zum Ausdruck gelangende Symmetrie in bezug auf Anfang- und Endniveau besitzt, wurde schon § 4 hingewiesen. Allerdings wird bei den Multipletts diese Symmetrie durch die noch hinzutretenden Bestandteile wesentlich gestört.

2. Betrachten wir von jetzt an die Zählerfaktoren in (42) und (43) als festgelegt, so gilt es noch die übrigen Faktoren,

1) Der Zähler in der g-Formel geht aus $R(j)$ durch Vertauschung von l und s hervor.

zu verschärfen, welche zusammengefaßt (von einem belanglosen von j unabhängigen Faktor $^1/_4 l^2$ abgesehen) gleich

$$\frac{2j+1}{2j^2} \tag{47}$$

sind. Wir *postulieren* nun weiter nichts, als daß die zu (45) und (46) noch hinzutretenden Bestandteile die Form $L(j)/Q(j)$, Gl. (27), besitzen. Bei der Bestimmung der Konstanten α, β, γ verfahren wir ganz nach dem Muster der Beweisführung in § 7. Daß es sich hier im Gegensatz zum Bandenfalle um ein endliches Intensitätsschema handelt, bedeutet keine wesentliche Verschiedenheit, da das Schema der realen Intensitäten nach unserer Annahme nach beiden Seiten unbegrenzt ins Gebiet der irrealen Intensitäten (analytisch) fortgesetzt werden kann.

$\Delta l = 0$. Wir schreiben J_0 in der Form:

$$J_0 = \frac{L(j)}{Q(j)}\{j^2(j+1)^2 + 2aj(j+1) + a\}, \tag{48}$$

wobei

$$a = l(l+1) - s(s+1). \tag{49}$$

Da nun $L(j)/Q(j)$ nicht mehr von l und s abhängt, so läßt sich die Summe $\Sigma \pm J_0$ nur dann durch eine rationale Funktion der oberen und unteren Grenze darstellen, wenn sich dasselbe von jedem der drei Einzelglieder behaupten läßt, die durch Ausmultiplizieren der Klammer entstehen. Wir haben daher:

$$\left\{\begin{array}{l} \text{a) für } \dfrac{L(j)}{Q(j)} \\ \text{b) für } \dfrac{L(j)}{Q(j)}\, j(j+1) \\ \text{c) für } \dfrac{L(j)}{Q(j)}\, j^2(j+1)^2 \end{array}\right. \tag{50}$$

unabhängig voneinander die Bedingungen aufzusuchen, unter denen die betreffenden Ausdrücke „summierbar" sind (vgl. S. 295). Sodann handelt es sich darum, welche der aufgefundenen Bedingungen in allen drei Fällen hinreichend sind.

a) Für den ersten der Ausdrücke (50) haben wir die Bedingung der „Summierbarkeit" schon in § 7 gefunden: Es ergab sich (31):

$$(51)\qquad \begin{cases} \alpha = \beta \\ \beta^2 - \gamma = \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2, \quad n = 0, 1, 2, \ldots \end{cases}$$

b) Wir nehmen in dem zweiten Ausdruck die Partialbruchzerlegung vor:

$$(52)\qquad \frac{j+\alpha}{j^2+2\beta j+\gamma} j(j+1) = Aj + B + \frac{C}{j-\mu} + \frac{C'}{j-\mu'}$$

mit der gleichen Bedeutung von μ und μ' wie oben Gl. (29). Koeffizientenvergleich der Potenzen von j liefert:

$$(53)\qquad \begin{cases} A = 1 \\ B = \alpha + 1 - 2\beta \\ (\mu - \mu')\, C = \mu\,(\alpha - 2\beta B + \gamma) - \gamma B = c \\ -(\mu - \mu')\, C' = \mu'\,(\alpha - 2\beta B + \gamma) - \gamma B = c' . \end{cases}$$

Da sich nun in (52) die Summe über den *ganzen* rationalen Bestandteil $Aj + B$ jedenfalls durch eine rationale Funktion darstellen läßt, bekommt es weiterhin nur auf den *gebrochen*-rationalen Teil

$$\frac{C}{j-\mu} - \frac{C'}{j-\mu'}$$

an. Die Bedingungen für dessen „Summierbarkeit" sind nach § 7 dieselben wie diejenigen, unter denen die Funktion

$$G(z) = \frac{1}{\mu-\mu'}\left\{ c\left(\frac{1}{z-\mu} - \frac{1}{z+1-\mu} + \frac{1}{z+2-\mu} - \ldots \right) + c'\left(-\frac{1}{z-\mu'} + \frac{1}{z+1-\mu'} - \frac{1}{z+2-\mu'} + \ldots \right) \right\},$$

der komplexen Veränderlichen z eine rationale Funktion darstellt. Hierfür ist hinreichend und notwendig (vgl. S. 297), daß (36a) erfüllt ist, während gleichzeitig

$$(55)\qquad c + c' = 0 .$$

Diese letztere Bedingung ergibt nach (53) und (29) umgeformt die Gleichung:

$$(56)\qquad \beta\,[\alpha - 2\beta\,(\alpha + 1 - 2\beta) + \gamma] + \gamma\,(\alpha - 1 + 2\beta) = 0 .$$ [1]

1) Ist $\beta = \frac{1}{2}$, $\gamma = 0$ $(n = 0)$, so ist die Gl. (56) in α identisch erfüllt. Dem entspricht es, daß

$$\frac{j+\alpha}{j^2+j} j(j+1) = j + \alpha$$

als Linearfunktion von j für beliebige Werte α „summierbar" ist.

Sollen nun gleichzeitig $\frac{L(j)}{Q(j)}$ und $\frac{L(j)}{Q(j)} j(j+1)$ „summierbar" sein, so muß nebeneinander (51) und (56) gelten. Durch Elimination von α und γ entsteht:

$$2\beta^3 - \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2 = 0 \tag{57}$$

mit den reellen Lösungen:

$$\left\{\begin{array}{l} \beta = \frac{1}{2}\sqrt[3]{(2n+1)^2} \\ \quad = \frac{1}{2}, \ \frac{\sqrt[3]{9}}{2}, \ \frac{\sqrt[3]{25}}{2}, \ \frac{\sqrt[3]{49}}{2}, \ldots \\ (n = 0, \quad 1, \quad 2, \quad 3, \quad \ldots). \end{array}\right. \tag{57a}$$

Wir sehen somit, daß sich der zu $n = 0$ gehörige Wert $\beta = 1/2$ von selbst als der einfachste darbietet. Vollständige Eindeutigkeit erzielen wir aber erst durch Heranziehung des letzten Ausdrucks (50).

c) Die Partialbruchzerlegung ergibt für diesen:

$$\left\{\begin{array}{l} \frac{j+\alpha}{j^3+2\beta j+\mu} j^2(j+1)^2 = Aj^3 + Bj^3 + Cj + D \\ \qquad\qquad + \frac{E}{j-\mu} + \frac{E'}{j-\mu'}, \end{array}\right. \tag{58}$$

mit den Konstanten:

$$\left\{\begin{array}{r} A = 1 \\ B = \alpha + 2 - 2\beta \\ C = 1 - 2\alpha - \gamma - 2\beta B \\ D = \alpha - \gamma B - 2\beta C \\ (\mu - \mu')\, E = -\mu(\gamma C + 2\beta D) - \gamma D = e \\ -(\mu - \mu')\, E' = -\mu'(\gamma C + 2\beta D) - \gamma D = e'. \end{array}\right. \tag{59}$$

Analog (55) findet man

$$e + e' = 0, \tag{60}$$

woraus nach Elimination von C und D nach (59) und α und γ nach (51) die Gleichung:

$$\left(\beta - \frac{1}{2}\right)\left[\beta^2 - \beta + \left(\frac{2n+1}{2}\right)^2\right] = 0 \tag{61}$$

hervorgeht.[1]) Man sieht sofort, daß

$$\beta = \frac{1}{2} \tag{62}$$

eine Lösung von (61) ist. Neben dieser Lösung existieren nur noch für $n = 0$ zwei reelle Lösungen, nämlich wieder $\beta = 1/2$ ($\beta = 1/2$ ist für $n = 0$ eine dreifache Lösung); für $n > 0$ werden die anderen Lösungen komplex und sind daher eo ipso auszuschließen.

Wir erkennen somit: (48) ist nur summierbar für $n = 0$, $\alpha = \beta = 1/2$, $\gamma = 0$. *Daher ergibt sich eindeutig*

$$\frac{L(j)}{Q(j)} = \frac{j + \frac{1}{2}}{j(j+1)}, \tag{63}$$

womit der zu erbringende Nachweis geführt ist.

Mit J_0 sind weiterhin J_+ und J_- nach den Summenregeln bestimmt[2]); wir gelangen daher notwendig zu den a. a. O. § 8 abgeleiteten Formeln, Gln. (15) und (20):

$$\begin{cases} J_0 = \frac{r}{4} \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \frac{2j+1}{j(j+1)} R^2(j), \\ J_\pm = \frac{r}{4} \frac{2l+1}{l(l+1)} \cdot \frac{P(j)\,Q(j-1)}{j}, \end{cases} \qquad (r = 2s+1) \tag{64}$$

für welche damals die Gültigkeit der Summenregeln nachgewiesen wurde. Über die Normierung siehe daselbst.

$\Delta l = -1$. Die Behandlung dieser Multiplettklasse läßt sich vollständig auf den eben behandelten Fall $\Delta l = 0$ zurückführen. Wir machen nach (45) den Ansatz:[3])

$$J_0 = \frac{L(j)}{Q(j)} \{P(j)\,Q(j)\} \tag{65}$$

wobei wir (44) umformen:

$$P(j) = j(j+1) + 2lj + l(l+1) - s(s+1)$$
$$-Q(j) = j(j+1) - 2lj + l(l-1) - s(s+1).$$

Durch Ausmultiplizieren entsteht:

---

1) Eigentlich sollte man eine Gleichung 5. Grades in β erwarten. Die Glieder mit β^5 und β^4 fallen aber heraus.

2) Bei der Berechnung der $J_\pm$ aus J_0 und P ist ebenso wie in § 7 wieder die Normierung der J_0 und P maßgebend. Diese ergibt sich auch hier aus der Bedingung, daß die analytischen Ausdrücke J_+ und J_- für gerade und ungerade j übereinstimmen sollen.

3) $L(j)/Q(j)$ ist hierin gemäß (27) einzusetzen.

$$(66)\qquad \begin{cases} J_0 = -\dfrac{L(j)}{Q(j)}\{j^2(j+1)^2 + bj(j+1) + c\} \\ b = -4l^2 \\ c = l^2(l^2-1) - 2l^2 s(s+1) + s^2(s+1)^2. \end{cases}$$

Wie man sieht, stimmt die rechte Seite von (66) in ihrem Bau bis auf den Wert der Konstanten b, c vollständig mit demjenigen von (48) überein. Wir schließen hieraus wieder auf das Bestehen der Gleichung (63). Somit werden auch die a. a. O., Gln. (6), angegebenen Formeln bestätigt[1]):

$$(67)\qquad \begin{cases} J_- = \dfrac{r}{4l} \cdot \dfrac{P(j)P(j-1)}{j} \\ J_0 = \dfrac{r}{4l} \cdot \dfrac{2j+1}{j(j+1)} P(j)Q(j) \\ J_+ = \dfrac{r}{4l} \cdot \dfrac{Q(j)Q(j-1)}{j}. \end{cases}$$

3. Es werde ein Punkt in der Begründung der Intensitätsformeln (64) und (67) noch besonders hervorgehoben. Die Zählerfaktoren wurden so bestimmt, daß die irrealen Intensitäten am Rande der zugehörigen Intensitätsschemata analytisch den Wert 0 annehmen sollten. Es zeigt sich nun nachträglich, daß die fertigen Formeln dieser Bedingung nicht ausnahmslos genügen, da es vorkommt, daß eine Nullstelle (1. Ordnung) des Zählers durch eine Nullstelle (1. Ordnung) des Nenners kompensiert wird und ein endlicher Wert entsteht.

Bei den Multipletts $\Delta l = 0$ tritt dieser Fall allerdings nicht ein.[2]) Anders bei den Multipletts $\Delta l = \pm 1$ (vgl.

---

1) Was die Verschärfung des in (42) und (43) noch allen Gliedern der Proportion gemeinsamen Faktors (47) anlangt, so ist interessant, den Unterschied zwischen J_0 und $J_\pm$ zu beachten: Wurde aus (47) nach (64) und (67) für J_0: $\dfrac{2j+1}{2j(j+1)}$, so wird hieraus für $J_\pm$: $\dfrac{1}{j}$.

2) Die kritischen Stellen liegen hier für $\Delta j = \pm 1$ bei $j = 0$ (Verschwinden des Nenners in (64)). Damit sich diese Stellen an das Schema der realen Intensitäten unmittelbar anschließen, muß zugleich $l = s$ sein. In diesem Falle wird aber

$$(68)\qquad J_\pm(0) = \text{Const.} \lim_{j=0} \frac{P(j)Q(j-1)}{j} = 0,$$

da sowohl $P(j)$ wie $Q(j-1)$ einzeln den Wert 0 annehmen.

Schema 1, a. a. O.). Eine Nullstelle des Nenners $j = 0$ kommt hier nur für $l = s$ in den Übergängen vor:

$$\text{a)}\ \ l = s+1 \longrightarrow l-1 = s$$
$$\text{b)}\ \ l = s \longrightarrow l-1 = s-1\,.$$

Im Falle a) (permanente Komponentenzahl des Multipletts) wird

$$l+s = 2s+1,\quad l-s = 1\,,$$

und die Berechnung der endlichen Grenzwerte von J_+ und J_0, Gln. (67), ergibt nach (44):

$$J_+(0) = C \cdot \operatorname*{Lim}_{j=1} \frac{1}{j}(-j+2s+1)j(-j+2s+2)(j-1)$$
$$= -\,C\cdot(2s+1)(2s+2)$$
$$J_0(0) = C \cdot \operatorname*{Lim}_{j=0} \frac{2j+1}{j(j+1)}(j+1)(j+1+2s+1)(-j+2s+1)j$$
$$= C(2s+1)(2s+2);$$

es ist also

$$J_+(0) + J_0(0) = 0\,. \tag{69}$$

Im Falle b) (impermanente Komponentenzahl) werden

$$l+s = 2s\,,\quad l-s = 0$$

und die Grenzwerte von J_- und J_0 $(j=0)$:

$$J_-(0) = C \operatorname*{Lim}_{j=0} \frac{1}{j} j(j+1+2s)(j-1)(j+2s)$$
$$= -\,C\cdot 2s(2s+1)$$
$$J_0(0) = C \operatorname*{Lim}_{j=0} \frac{2j+1}{j(j+1)} j(j+1+2s)(2s-j)(j+1)$$
$$= C\cdot 2s(2s+1),$$

also auch hier entsprechend (69)

$$J_-(0) + J_0(0) = 0\,. \tag{70}$$

Das in den Gln. (69) und (70) enthaltene Ergebnis ist in der Tat zu fordern, wenn die Summenregeln nicht nur analytisch, sondern auch nach ihrer ursprünglichen physikalischen Bedeutung (gültig nur für reale Intensitäten) bestehen sollen. Wir sehen nun, daß die abgeleiteten Intensitätsformeln dieser Forderung ohne unser Zutun Genüge leisten.

§ 10. Am Schlusse dieses Abschnittes mögen noch zwei Bemerkungen Platz finden.

1. Als ein besonders charakteristischer Zug des Intensitätsproblems der Multipletts und der Banden sei die innige Verschmelzung hervorgehoben, welche bei der quantentheoretischen Verschärfung die vom Korrespondenzprinzip (trigonometrische Intensitätsausdrücke) und von der Quantenstatistik (Quantengewichte) herrührenden Bestandteile eingehen.[1]) Dieser Zug ist um so merkwürdiger, als der Ursprung dieser beiden Bestandteile ein ganz verschiedener ist und es offenbar nur der Zwang der mathematischen Form ist, welcher die so verschiedenartigen Elemente vereinigt.[2])

2. Wenn hier von „Eindeutigkeit" der Intensitätsformeln die Rede war, so konnte dies nur mit Einschränkung gemeint sein. Es kann nicht der Beweis geführt werden, daß sich die angenäherten Formeln nur auf eine einzige Weise verschärfen lassen; die Verschärfung der Formeln kann naturgemäß auf unendlich viele Arten vorgenommen werden. Wohl aber ist es möglich, unter den denkbaren Formen nach irgendeinem (an sich willkürlichen) Gesichtspunkt eine Auswahl zu treffen. Also einen solchen Gesichtspunkt haben wir den formalen der *rationalen Funktionen* an die Spitze unserer Betrachtungen gestellt (§ 7 und § 9). Zwar mußte somit ein subjektives Moment in unseren Betrachtungen Platz greifen. Was mit einer derartigen Untersuchung aber objektiv erzielt zu sein scheint, ist eine vollkommnere Einsicht in die *mathematische Struktur des Intensitätsproblems.*

III. Allgemeine Zusammenhänge.

§ 11. *Herleitung der Intensitätsformeln der Zeemankomponenten und Bandenlinien aus denen für die Multipletts durch*

1) Die verschärften Intensitätsformeln (64) und (67), (81) und (82) lassen zwar diese Bestandteile noch einzeln erkennen, diese sind jedoch zu einer unlösbaren Einheit verschmolzen.

2) Wurde auch gelegentlich hervorgehoben, daß das Korrespondenzprinzip in seiner Anwendung auf Intensitäten die verborgene Statistik der Elementarprozesse widerspiegle, so ist doch ungeachtet des vollkommen dunkeln Zusammenhanges, der hiermit vorausgesetzt wird, das Korrespondenzprinzip seinem Wesen nach zweifellos ein Prinzip der Kontinuumsphysik.

Grenzübergang. Die innere Folgerichtigkeit der bisherigen Intensitätsformeln kommt vielleicht am überzeugendsten darin zum Ausdruck, daß es möglich ist, sowohl die Intensitäten der Zeemankomponenten, worauf H. N. Russell[1]) hingewiesen hat, als auch die der Bandenlinien, wie F. London und Verf.[2]) gezeigt haben, aus denjenigen für die Multipletts durch bloßen Grenzübergang herzuleiten. Diese beiden Grenzübergänge sollen hier nebeneinander betrachtet werden.

1. Zeemaneffekte. Wir gehen in unsern Formeln (64) und (67) für die Multiplettintensitäten zum Lim $s = \infty$ über. Dabei werden die absoluten Intensitätswerte allerdings unendlich, die relativen aber, auf welches es allein ankommt, streben bestimmten endlichen Werten zu.

Fig. 2.

Wie die nebenstehende Fig. 2 verdeutlichen möge, nähern sich die Projektionen der einzelnen möglichen Lagen von l um so mehr ganzzahligen bzw. halbzahligen Werten zwischen den Grenzen l und $-l$, je größer s im Vergleich zu l ist. Wir können daher im Lim $s = \infty$ eine Zahl

$$m = j - s, \tag{71}$$

$$-l \leqq m \leqq l \tag{72}$$

einführen, wobei m die Projektion von l und s oder von l auf j angibt. Im Hinblick auf letztere Deutung und mit Rücksicht darauf, daß die Richtung von j als Impulsachse des Atoms während der atomaren Bewegung in den stationären Atomzuständen invariabel ist, erkennen wir, daß der Vektor l dieselbe Präzessionsbewegung beschreibt, wie ein Vektor j in einem äußeren Magnetfelde; m entspricht dabei der magnetischen Quantenzahl. Zugleich werden die einzelnen Niveaus im Limes statistisch gleich wahrscheinlich. Es ist daher nach dem Korrespondenzprinzip zu erwarten, daß die relativen Intensitäten mit denjenigen von Zeemankomponenten übereinstimmen.[3]) Dies bestätigt die Rechnung.

1) Nature 115. S. 835. 1925. Nat. Acad. of Sciences in Washington (1925).

2) Ztschr. f. Phys. 33. S. 803. 1925.

3) Bei diesem Schluß ist wesentlich, daß im Limes mit j auch s zu einer invariablen Achse wird.

Wir betrachten s als Parameter und setzen ihn gleich p. Dann wird nach (71)

(73) $$j = p + m,$$

Nunmehr können wir die Ausdrücke (64) nach (44) formen (wobei wir von einem Normierungsfaktor absehen):

$$J_0 = \frac{2j+1}{j(j+1)}\{(p+m)^2 + (p+m) + l^2 + l - p^2 - p\}^2$$
$$= \frac{2j+1}{j(j+1)}\{2mp + \ldots\}^2.$$

Wir gehen zum Limes über und erhalten:

(74) $$\operatorname*{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{8p^2} J_0 = m^2.$$

Ebenso aus

$$J_\pm = \frac{1}{j}(l+m)(2p+m+l+1)(l-m+1)(2p+m-l):$$

(75) $$\operatorname*{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{8p^2} J_\pm = \frac{1}{2}(l+m)(l-m+1).$$

Wie man sieht, gehen die Ausdrücke (74) und (75) bei Ersetzung von l durch j in (16) über. Entsprechend wird aus den Formeln (67):

$$J_- = \frac{1}{j}(l+m)(2p+l+m)(l+m-1)(2p+l+m-1):$$

(76) $$\operatorname*{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{8p^2} J_- = \frac{1}{2}(l+m)(l+m-1),$$

$$J_0 = \frac{2j+1}{j(j+1)}(l+m)(2p+m+1)(l-m)(2p-l+m+1):$$

(77) $$\operatorname*{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{8p^2} J_0 = l^2 - m^2,$$

$$J_+ = \frac{1}{j}(l-m)(2p-l+m+1)(l-m+1)(2p+m-1):$$

(78) $$\operatorname*{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{8p^2} J_+ = \frac{1}{2}(l-m)(l-m+1).$$

(76), (77) und (78) stimmen nach Ersetzung von l durch j mit (6) überein.

Daß diese Formeln den Summenregeln und der Symmetrieregel genügen, versteht man leicht nach ihrer Ableitung (vgl. § 2 und § 3). Nicht so selbstverständlich ist aber hiernach, daß die Formeln die Polarisationsregel enthalten, da für die Multiplettintensitäten keine entsprechende Gesetzmäßigkeit existiert.

2. Bandenlinien. Der hier auszuführende Grenzübergang besteht darin, daß wir die Differenz

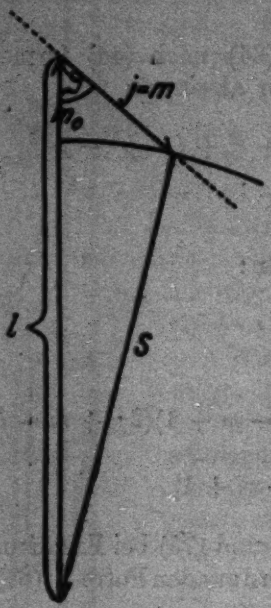


Fig. 3.

$$l - s = m_0 \tag{79}$$

konstant halten, während wir mit

$$l + s = p \tag{80}$$

zum Lim $p = \infty$ übergehen. Fig. 3 erläutert dann, inwiefern wir dabei nach dem Korrespondenzprinzip die Intensitäten der Bandenlinien erwarten dürfen. Zunächst geht im Lim $p = \infty$ m_0 in die Projektion von j auf l über. Führen wir nun neben der Bezeichnung j gleichzeitig m ein ($j = m$), wobei m auf das gesamte Impulsmoment der Molekel hinweisen soll, so kann die mechanisch geforderte Präzession unserer Figur um j als Achse ebenso gut als eine Präzession von m_0 um m gedeutet werden (dabei gelten (22) und (41) im Limes gleichermaßen). Hinsichtlich der Quantenstatistik ist nur noch zu bemerken, daß sich die Gewichte $2j + 1$ und $2m + 1$ sowohl nach Definition wie nach Bedeutung genau entsprechen.

Die Bandenintensitäten $\Delta m_0 = 0$ entstehen nunmehr aus den Multiplettintensitäten $\Delta l = 0$. Wir formen (64) gemäß (79) und (80) um:

$$J_0 = \frac{2m+1}{m(m+1)}\{m(m+1) + m_0(p+1)\}^2,$$

$$J_\pm = -\frac{1}{m}\{m^2 - m_0^2\}\{m^2 - (p+1)^2\}.$$

Hieraus durch Grenzübergang:

$$\begin{cases} x = \operatorname{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{p^3} J_0 = m_0^2 \frac{2m+1}{m(m+1)} \\ y = \operatorname{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{p^3} J_\pm = \frac{m^2 - m_0}{m}. \end{cases} \tag{81}$$

Ebenso ergeben sich für $\Delta m_0 = \pm 1$ aus (67):

$$J_- = \frac{1}{m}\{m + m_0)^2 - (m + m_0)\}\{(m + p)^2 + (m + p)\},$$

$$J_0 = -\frac{2m + 1}{m(m + 1)}\{m^2 - m_0{}^2 + m + m_0\}\{m^2 - p^2 + m - p\},$$

$$J_+ = \frac{1}{m}\{(m - m_0)^2 + (m - m_0)\}\{(m - p)^2 - (m - p)\}.$$

die Limites:

$$(82)\quad \begin{cases} y_- = \operatorname{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{p^3} J_- = \frac{1}{m}(m + m_0)(m + m_0 - 1) \\ x_0 = \operatorname{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{p^3} J_0 = \frac{2m + 1}{m(m + 1)}(m + m_0)(m - m_0 + 1) \\ y_+ = \operatorname{Lim}_{p=\infty} \frac{1}{p^3} J_+ = \frac{1}{m}(m - m_0)(m - m_0 + 1). \end{cases}$$

(81) ist identisch mit den Intensitätsformeln (40), die wir in § 7 ableiteten, (82) entspricht dem damals ausgeschlossenen Fall.

§ 12. *Zeemaneffekt der Multipletts. Ausdehnung der Intensitätsformeln für Multipletts auf Termsysteme. Interkombinationen. Das Ne-Spektrum.*[1])

1. Beim Zeemaneffekt der Multipletts tritt modellmäßig zu der inneren Präzession von s und l um j noch eine Präzession des Gesamtimpulses j um die Richtung der magnetischen Kraftlinien. Die Präzessionsfrequenzen dieser beiden Bewegungen seien bzw. ω_j und ω_m. Nach der korrespondenzmäßigen Ableitung der Intensitätsformeln durch Sommerfeld und Heisenberg[2]) ist nun die S. 276 aufgestellte Bedingung „schwache Felder" für die Gültigkeit der Zeemanintensitäten (3) bzw. (3a) dahin zu verschärfen, daß

(a) $$\omega_m \ll \omega_j$$

1) Dieser die bisherigen Betrachtungen vervollständigende Paragraph enthält im wesentlichen einen Bericht über diejenigen Punkte in den Arbeiten R. de L. Kronigs: „Über die Intensität der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten", Ztschr. f. Phys. 31. S. 885. 1925. I und 33. S. 261. 1925. II, welche in den Veröffentlichungen, an denen Verf. beteiligt war, bisher nicht berücksichtigt wurden.

2) Ztschr. f. Phys. 11. S. 131. 1922.

sein muß. Wenn diese Bedingung in besonders starken Feldern verletzt wird, treten Anomalien auf, die als Paschen-Backeffekte bekannt sind. Obwohl nun während der Paschen-Backumwandlung die Intensitäten der Einzelkomponenten teils ab-, teils zunehmen, so darf man doch das folgende *Permanenzgesetz*[1]) vermuten:

Die Summe der Energien, die den Übergängen von einem bestimmten Anfangszustand j_1, m_1 nach allen Endzuständen j_2, m_2 entsprechen, bleibt beim Anwachsen des magnetischen Feldes konstant. Das entsprechende gilt (wegen der Vertauschbarkeit von Anfangs- und Endzustand) für alle Übergänge, die auf gleichem Endniveau ankommen. Ebenso darf man vermuten, daß die Gesamtstrahlung des Linienkomplexes unabhängig von der Stärke des Magnetfeldes während der Umwandlung unpolarisiert ist.

Dieses Permanenzgesetz wurde zuerst von A. Sommerfeld[2]) als Verallgemeinerung der Ergebnisse der Voigtschen Schwingungstheorie für den *D*-Linientypus ausgesprochen. Korrespondenzmäßig läßt sich dieses Gesetz nach Heisenberg[3]) damit begründen, daß selbst das im Vergleich zum inneren atomaren Felde starke Magnetfeld die für die Gesamtausstrahlung maßgebenden Beschleunigungen in der Bewegung des Leuchtelektrons nicht wesentlich beeinflußt.

R. de L. Kronig gelingt es, auch die Intensitäten in starken Feldern mit folgender Überlegung korrespondenzmäßig zu begründen. Ist das äußere Feld sehr stark, so übertönt es die magnetische Wechselwirkung zwischen l und s und es stellen sich beide Impulse einzeln und unabhängig voneinander richtungsgequantelt im Felde ein. Die Lage der Impulsvektoren läßt sich dann durch zwei Quantenzahlen m_l und m_s charakterisieren:

$$-l \leqq m_l \leqq l$$
$$-s \leqq m_s \leqq s,$$

---

1) Kronig, a. a. O., I.

2) A. Sommerfeld, Quantentheoretische Umdeutung der Voigtschen Theorie des anomalen Zeemaneffektes vom *D*-Linientypus, Ztschr. f. Phys. 8. S. 270. 1922.

3) Ztschr. f. Phys. 31. S. 617. 1925.

deren Übergänge durch die Auswahlregeln beherrscht sind:

$$\pi\text{-Komponenten: } \Delta m_l = 0\,, \quad \Delta m_s = 0$$
$$\sigma\text{-Komponenten: } \Delta m_l = \pm 1\,, \quad \Delta m_s = 0\,.$$

Da Δs und Δm_s beidemal gleich Null sind, so sind für die Ausstrahlung nur die Quantensprünge in l und m_l verantwortlich zu machen. Da nun m_l zu l in der gleichen Beziehung steht wie m zu j beim Zeemaneffekt im schwachen Felde (auch was die Polarisation anbelangt), so wird korrespondenzmäßig nahegelegt, in den Intensitätsformeln (6) und (16) m und j bzw. durch m_l und l zu ersetzen. Die Zuordnung der Zeemankomponenten im schwachen Felde zu denjenigem im starken Felde erfolgt dabei nach Pauli[1]) und Landé[2]) gemäß den Regeln:

$$m_l = m - (j - l),\ m_s = j - l \qquad \text{für } m \geqq s - l\,,$$
$$m_l = s - j\,, \qquad m_s = m - (s - j) \quad \text{für } m \leqq s - l\,.$$

Die Normierung der Intensitäten im starken Felde (relativ zu den Intensitäten im schwachen Felde) ist schließlich durch das Permanenzgesetz bestimmt.[3])

Für mittlere Fehler fehlen bisher (mit Ausnahme vom D-Linientypus, Voigtsche Schwingungstheorie) entsprechende Intensitätsgesetze. Es ist von besonderem Interesse, daß hierbei Komponenten hervorgelockt werden, welche die Auswahlregel $\Delta j = 0, \pm 1$ überschreiten, die aber in starken Feldern theoretisch wie experimentell wieder verschwinden. Diese sind in der Fassung des Permanenzgesetzes mit zu berücksichtigen.

2. Nach den neuen Anschauungen über die modellmäßige Deutung der Multipletterme, wie sie in einer Reihe von Arbeiten[4]) anschließend an die Untersuchungen von Russell und Saunders über die Erdalkalispektren während des letzten Jahres entwickelt worden sind, setzt sich das Impuls-

1) Ztschr. f. Phys. **16.** S. 155. 1923; **20.** S. 371. 1925.

2) Ebenda, **19.** S. 112. 1923.

3) Daß sich diese Normierung widerspruchsfrei durchführen läßt, ist eine an sich nicht selbstverständliche Folge der Pauli-Landéschen Zuordnung.

4) H. N. Russell u. F. A. Saunders, Astrophys. Journ. **61.** S. 38. 1925; W. Pauli, Ztschr. f. Phys. **31.** S. 765. 1925; S. Goudsmit, ebenda, **32.** S. 794. 1925; W. Heisenberg, ebenda, **32.** S. 841. 1925; F. Hund, ebenda, **33.** S. 345. 1925.

moment l der unabgeschlossenen Elektronenschale des Atoms aus zwei Impulsen $l^{(1)}$ und $l^{(2)}$ nach derselben Vektorkonstruktion zusammen, wie j aus s und l. $l^{(2)}$ hat dabei die l entsprechende Bedeutung für den einfach-ionisierten Zustand des Atoms (aus den Funkenspektren bekannt), $l^{(2)}$ entspricht dem Impulsmoment des Leuchtelektrons. Der Zusammensetzung von l korrespondiert eine neue Präzessionsfrequenz ω_l von $l^{(1)}$ und $l^{(2)}$ um l. Wir erblicken nun mit Kronig[1]) die Bedingung dafür, daß die in § 9 entwickelten Intensitätsgesetze exakt gültig sind in:

(b) $$\omega_j \ll \omega_l .$$

Das spektroskopisch wahrnehmbare Kriterium hierfür ist, daß die Aufspaltung der komplexen Multipletterme klein ist gegen die Niveauunterschiede zwischen einzelnen Termsystemen (charakterisiert durch l, gleiche Hauptquantenzahl n vorausgesetzt). Tatsächlich scheint die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment vollkommener bei den nur sehr wenig aufgespaltenen Multipletts des Ca (pd, df, dd) als bei den ausgedehnteren des Cr (dd) und besonders des Fe (df) (vgl. Einl.). Ist die Bedingung (b) gar nicht mehr erfüllt, so werden schließlich die Intensitäten (64) und (67) ganz verwischt, ähnlich wie bei den Zeemanintensitäten während der Paschen-Backumwandlung.

Da sich nun die kinematischen Verhältnisse in den Vektorendreiecken (l, s, j) und ($l^{(1)}$, $l^{(2)}$, l) genau entsprechen, so legt das Korrespondenzprinzip nahe, daß für die Kombination zwischen zwei durch einen Übergang in $l^{(2)}$ charakterisierten *Termsystemen übergeordnet* dieselben Intensitätsverhältnisse gelten, wie *innerhalb* eines durch den entsprechenden Übergang in l gekennzeichneten Multipletts. Wir werden demnach, um erstere aus letzterem zu erhalten, in (64) und (67) zu ersetzen haben:

s durch $l^{(1)}$
l „ $l^{(2)}$
j „ l.

Hiernach müßte z. B. von den Kombinationen zwischen den Russell-Saundersschen Erdalkalitermen:

$l^{(1)} = 2$: D ($l^{(2)} = 0$)
P D F ($l^{(2)} = 1$)

1) a. a. O., II.

diejenige zwischen D und F die stärksten Linien aufweisen. In Übereinstimmung hiermit enthält nach Schätzungen von King von den drei Multipletts das letzte bei weitem die intensivsten Linien (insbesondere bei Ca und Sr). Das theoretische Intensitätsverhältnis von links nach rechts ist 8 : 5 : 7.[1])

Diesen übergeordneten Intensitätsgesetzen wären nun ihrerseits keine weiteren Grenzen gesetzt, als daß eine (a) und (b) entsprechende Bedingung

(c) $$\omega_k \ll \omega_l$$

nicht verletzt werden darf, worin ω_k die Umlaufsfrequenz des Perihels in der Rosettenbahn des Leuchtelektrons bedeutet.[2]) Man darf daher auch in dem Falle, daß zwar die Bedingung (b), nicht dagegen die Bedingung (c) verletzt wird, das Bestehen eines *analogen Permanenzgesetzes* wie für die Intensitäten der Zeemankomponenten erwarten, welches wir folgendermaßen aussprechen können:

Die Summe der Energien, die den Übergängen von einem bestimmten Anfangsniveau l_1, j_1 nach allen Endniveaus l_2, j_2 entsprechen, ist unabhängig vom Erfülltsein der Bedingung (b) proportional dem Quantengewicht $2j_1 + 1$. Ebenso ist die Summe der Energien, welche den Übergängen von allen Anfangsniveaus nach einem bestimmten Endniveau entsprechen, proportional $2j_2 + 1$.

Ist ω_k nicht mehr klein gegen ω_l, so wird man in Analogie zu den von Paschen und Back[3]) in starken Magnetfeldern beobachteten „verbotenen" Quantensprünge Δj Sprünge von l um 2 und mehr Einheiten erwarten. In dieser Weise sind die von Laporte[4]) bei Fe und von Catalán und Bechert[5]) bei Co aufgefundenen Sprünge $\Delta l = 2$ sowie ein von letzterem Autoren erwähnter Sprung $\Delta l = 3$ bei Ni zu

---

1) Kronig weist insbesondere darauf hin, daß es durch vergleichende Intensitätsmessungen an verschiedenen Multipletts möglich sein dürfte, Aufschlüsse über die Größe von $l^{(2)}$ für die an den Multipletts beteiligten Termsysteme zu gewinnen, eine wie ihm scheint, im Hinblick auf den Aufbau des periodischen Systems besonders wichtige Aufgabe, a. a. O., II.

2) k steht mit $l^{(2)}$ in der Beziehung: $k = l^{(2)} + 1$.

3) Physica, 1, S. 261, 1921.

4) Ztschr. f. Phys. 23, S. 135, 1924; 26, S. 1, 1925.

5) Ebenda, 32, S. 336, 1925.

deuten. Im Spektrum des V, wo die Intervalle etwa nur $^1/_{10}$ so groß sind wie bei Co, finden Bechert und Sommer[1]) keine Sprünge von l um mehr als eine Einheit.

Sollten sich die hier angenommenen Intensitätsgesetze für Termsysteme im allgemeinen bewähren, so muß allerdings zum mindestens die folgende Ausnahme bestehen. In dem Falle nämlich, daß (wie z. B. bei den Erdalkalien) einige Terme nach dem Paulischen Prinzip der äquivalenten Elektronenbahnen[2]) ausfallen, müssen die genannten Gesetzmäßigkeiten notwendig zerstört werden. Es scheint dann auch nicht möglich, nur die Summenregeln sinngemäß zu übertragen.

3. Wir haben bisher *Interkombinationen*, d. h. Kombinationen zwischen Termen mit verschiedener Multiplizität r, ausgeschlossen. Diese lassen weder eine einfache Anwendung des Korrespondenzprinzips[3]) zu, noch können für sie die Summenregeln, ausgesprochen für die j, gültig sein, wie man sich an einfachsten Beispielen überzeugt (z. B. an der Kombination $^1S\ ^3P$ zwischen Singulett- und Triplettsystem). Sie scheinen demnach, wie Kronig[4]) hervorgehoben hat, Störungseffekte zu sein, die von der absoluten Größe der Intervalle abhängen. In der Tat nehmen, wie man bei den Elementen der zweiten Kolonne des periodischen Systems besonders deutlich verfolgen kann, die Interkombinationslinien zwischen Singulett- und Triplettermen erster Stufen in derselben Reihenfolge an Stärke zu, wie die Ausdehnung der Multipletts im Spektrum fortschreitet: Mg, Ca, Sr, Ba; Zn Cd, Hg. Bei den Erdalkalien sind von der Interkombination $1S - 2p_2$ abgesehen (Bezeichnung nach Kronig) von Saunders[5]) nur wenige sehr schwache Interkombinationslinien beobachtet worden. Bei Zn und Cd werden die Interkombinationslinien immer stärker, um schließlich bei Hg einen wesentlichen Teil des Spektrums auszumachen. Was die Linie $1S - 2p_2$ anbelangt, so wird diese auch bei geringer Übergangswahrscheinlichkeit verhältnismäßig stark sein müssen, weil der Zustand $2p_2$

1) Ztschr. f. Phys. 31. S. 145. 1925.
2) Ebenda, 31. S. 765. 1925.
3) N. Bohr, Ann. d. Phys. 71. S. 228. 1923.
4) a. a. O. II.
5) Astrophys. Journ. 32. S. 153. 1910; 51. S. 23. 1920; 52. S. 265. 1920.

wegen des Ausfallens des Triplettgrundterms S der tiefste Term des Triplettsystems ist und ohne Übergang nach $1S$ metastabil wäre.

Im Einklang mit dieser Auffassung der Interkombinationen ist es auch, daß von Lyman[1]) beim He eine sehr schwache Interkombinationslinie zwischen dem Grundterm $1S$ des Paraheliums und dem $2p$-Term des Orthoheliums beobachtet worden ist. Daß diese Linie so äußerst schwach ist, stimmt einerseits damit überein, daß die Dublettaufspaltung des Orthoheliumsspektrums nur sehr gering ist, andererseits damit, daß im Orthohelium-Termsystem noch der tiefer gelegene (metastabile) Term $2s$ vorhanden ist.

4. Als ein besonders lehrreiches Beispiel sei noch das *Ne-Spektrum* angeführt, in welchem die Übergänge $2s - 2p$ von H. B. Dorgelo[2]) auf ihre Intensitäten experimentell untersucht worden sind. Dieses ist nach einem von Pauli[3]) aufgestellten Reziprozitätssatz vom selben Typus wie ein Erdalkalispektrum mit $l^{(1)} = 1$. Den Paschenschen Termbezeichnungen s, p, d, ...[4]) entsprechen dabei die Impulse $l^{(2)} = 0, 1, 2, \ldots$ des Leuchtelektrons, und nicht etwa der unabgeschlossenen Elektronschalen. Die l-Werte für die „s"- und „p"-Terme sind:

$$s\text{-Term}: l = \overset{1}{|}, \qquad p\text{-Term}: \quad 2\ 1\ 0,$$

zwischen denen sowohl im Singulett wie im Triplettsystem ($s = 0$ und $s = 1$) je drei Kombinationen möglich sind.[5]) Die Übersicht über die auftretenden Terme und die zugehörigen j- und l-Werte bietet die folgende Tabelle:

Singulett: $s = 0$				Triplett: $s = 1$							
s-Term:	$l = 1$			$l =$			1				
	$j = 1$			$j =$			2	1	0		
	s_2						s_3	s_4	s_5		
p-Term: $l =$	2	1	0	$l =$		2			1		0
$j =$	2	1	0	$j =$	3	2	1	2	1	0	1
	p_6	p_8	p_1		p_9	p_6	p_7	p_4	p_2	p_3	p_{10}

1) Astrophys. Journ. **60**. S. 1 (1924).
2) Physica **5**. S. 90. 1925.
3) a. a. O.
4) Ann. d. Phys. **60**. S. 405. 1919; **63**. S. 201. 1920.
5) Die Landésche Einordnung der Ne-Terme ist ein Singulett-, zwei Triplett- und ein Quintettsystem ist also fallen zu lassen.

Die Lage dieser Terme — alle s-Terme einerseits und alle p-Terme andererseits besitzen nahe gleiche Termgrößen, während s- und p-Terme untereinander deutlich getrennt liegen — zeigt aufs deutlichste, daß hier die normalerweise mit l verbundenen Eigenschaften erloschen sind. Man wird dies darauf zurückführen, daß die Bedingung $\omega_j \ll \omega_l$ hier nicht mehr erfüllt ist. Man darf daher zwar nicht erwarten, daß die Regeln der Intensitätsberechnung für die Einzellinien, wohl aber für die Intensitätssummen nach dem *zweiten* oben ausgesprochenen Permanenzgesetze zu richtigen Resultaten führen. Den Nachweis hierfür hat Kronig a. a. O. II erbracht. Die nachfolgende Tabelle enthält die nach den Intensitätsformeln berechneten, sowie eingeklammert die experimentellen Werte von Dorgelo:

			p_2	p_6	p_7	p_4	p_3	p_5	p_{10}	p_8	p_6	p_1	
			2			1			0	2	1	0	$\sum p_i$
		j	3	2	1	2	1	0	1	2	1	0	
s_5		2	84 (82)	15 (28)	1 (8)	45 (14)	15 (7,5)	—	20 (16,5)	×	×	×	180 (186,5)
s_4	1	1	—	45 (8)	15 (26)	15 (17)	9 (3)	12 (12)	12 (16,5)	× (32,5)	× (<1)	× (1)	108 (116)
s_3		0	—	—	20 (12)	—	12 (8,5)	0	4 (1)	×	× (13)	× (6)	36 (34,5)
s_2	1	1	×	× (21)	× (1,5)	× (25)	× (14)	× (<1)	× (1,5)	60 (4)	36 (16)	12 (11,5)	108 (94,5)
$\sum s_i$			84 (82)	60 (57)	36 (47,5)	60 (56)	36 (33)	12 (12)	36 (35,5)	60 (64,5)	36 (31,5)	12 (12,5)	
			180 (186,5)			108 (101)							

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung für die Einzellinien sehr mangelhaft, für die Intensitätssummen dagegen auffallend gut. Kronig erblickt hierin eine Bestätigung des zweiten Permanenzgesetzes. Gänzlich unverständlich bleibt dabei allerdings, daß nach Dorgelo die Interkombinationslinien zwischen Triplett- und Singulettsystem, welche meist eine beträchtliche Intensität besitzen, bei der Summierung mitzuzählen sind. Die beiden Termsysteme sind in unserer Tabelle durch doppelt gezogene Striche voneinander getrennt. Den Interkombinationen entsprechen die durch × bezeichneten Felder.

Zusammenfassung.

In diesem Berichte über das Intensitätsproblem der Spektrallinien werden die quantentheoretisch verschärften Intensitäten der Zeemankomponenten, Multiplett- und Bandenlinien unter möglichst einheitlichem Gesichtspunkte behandelt. Es gelingt aus der Annahme, daß die Intensitäten der Einzellinien nicht nur in rationalen Zahlenverhältnissen zueinander stehen, sondern sich auch durch rationale Funktionen der Quantenzahlen darstellen lassen, die Eindeutigkeit der Intensitätsformeln für die Multipletts und Banden zu erweisen (§§ 7 und 9). Der letzte Abschnitt bringt den korrespondenzmäßigen Zusammenhang der einzelnen Teilprobleme (§ 11) sowie einige allgemeine Betrachtungen von R. de L. Kronig über den Gültigkeitsbereich der Intensitätsformeln und ihrer Ausdehnung auf Termsysteme, insbesondere auf das Ne-Spektrum (§ 12).

Als dem Ergebnis nach neu kann hervorgehoben werden:

1. eine Folgerung aus den Intensitäten der Zeemankomponenten, welche die Resonanzstrahlung der Atome im Magnetfelde betrifft und die möglicherweise einer Prüfung durch das Experiment zugänglich ist (§ 4, 2).

2. eine in den Quantenzahlen des Anfangs- und Endzustandes symmetrische Darstellung der Intensitäten der Zeemankomponenten (§ 4, 3);

Hrn. Professor Sommerfeld, meinem hochverehrten Lehrer, bin ich auch diesmal für gütige Ratschläge zu tiefem Danke verpflichtet.

München, Institut f. theoret. Physik.

(Eingegangen 23. Januar 1926.)

2. *Die magnetische Suszeptibilität von wäßrigen Lösungen der Salze seltener Erden;* von *Hugo Decker.*

(Hierzu Tafel II.)

I. Grundlagen.

1. *Definitionen.* Das Verhältnis

$$(1) \qquad \varkappa = \frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}}$$

wird als die magnetische Suszeptibilität eines Mediums bezeichnet. Dabei bedeuten $\mathfrak{J}$ die magnetische Intensität und $\mathfrak{H}$ die Feldstärke. $\varkappa$ hängt durch folgende Gleichung mit der Permeabilität μ zusammen.

$$(2) \qquad \mu = 1 + 4\pi\varkappa .$$

Die auf die Masseneinheit bezogene Suszeptibilität wird als spezifische oder Massensuszeptibilität bezeichnet. Sie ist

$$(3) \qquad \chi = \frac{\varkappa}{d} ,$$

wobei d die Dichte des Stoffes ist.

Die Molekularsuszeptibilität bezieht sich auf ein Grammmolekül in 1 m³. Ihr Wert $\varkappa$ beträgt

$$(4) \qquad \varkappa = \frac{\varkappa \cdot m}{d} = \chi \cdot m ,$$

m = Molekulargewicht.

2. *Verhältnisse bei Lösungen.* In Lösungen addieren sich die Suszeptibilitäten von Lösungsmittel und Salz, d. h. die Suszeptibilität einer Lösung ist eine geradlinige Funktion ihres Prozentgehaltes. Dabei ist eine nicht zu starke Konzentration der Lösung vorausgesetzt, so daß angenommen werden darf, daß keine chemischen Veränderungen in ihr auftreten (14a, d, e, i und k).

II. Meßmethoden.

1. *Aufzählung der verschiedenen Methoden.* Man unterscheidet vier grundsätzlich verschiedene Methoden, die Suszeptibilität von Flüssigkeiten zu bestimmen, je nach der Wirkung des Feldes:

a) Änderung der Steighöhe der Flüssigkeit in einer Röhre unter Einfluß des Feldes;

b) Änderung der Selbstinduktion eines Solenoids, wenn die Flüssigkeit in dessen Inneres gebracht wird;

c) Ausnützung der mechanischen (ponderomotorischen) Wirkung des Feldes (Anziehung oder Abstoßung, Änderung der Schwingungsdauer oder Drehung einer drehwageähnlichen Vorrichtung;

d) Messung der Durchflußzeit einer Flüssigkeit durch das Feld (14 g).

Die Steighöhenmethode wurde wohl am häufigsten verwendet (Quinke, Jäger, Stefan Meyer, Liebknecht und Wills, Königsberger, Du-Bois, Toepler, Hennig, Picard und Devaud, vgl. Literaturverzeichnis).

Der zweiten Methode bedienten sich Silow, Borgmann, Townsend und Falkenberg.

Die ponderomotorische Wirkung nützten für Messungen aus: Wiedemann, Curie, Chenevau, Meslin und Stefan Meyer. Diese arbeiteten mit Wagen oder einer Drehwage ähnlichen Vorrichtungen. Die Änderung der Schwingungsdauer eines drehbar im Felde hängenden Stäbchens beobachteten Rowland und Jacques, sowie Schuhmeister. Hierher gehört auch die in dieser Arbeit verwendete Methode. Sie stammt von Bequerel, 1850, und wurde auch von Plücker, Jefinow, Fleming, Dewar und zuletzt Glaser verwendet. In ihren Grundzügen geht diese Methode auf Faraday zurück.

2. *Beurteilung der Methode von Bequerel.* Die Methode von Bequerel besteht darin, die Drehung eines im zu untersuchenden Medium drehbar aufgehängten Glasstäbchens unter dem Einfluß eines inhomogenen Magnetfeldes zu messen. Sie ist eine Differentialmethode und zu Absolutmessungen nicht geeignet, weil die auf das Glasstäbchen wirkende ponderomotorische Kraft nur äußerst unsicher zahlenmäßig zu fassen ist. Für relative Messungen hat aber diese Methode den Vor-

teil einer übersichtlichen, von außen her verhältnismäßig wenig beeinflußbaren Versuchsanordnung. Der Einfluß von zusätzlichen schwachen Feldern fällt vollkommen weg, auch geht die Magnetisierung des Einschlußgefäßes der Flüssigkeit nicht in die Rechnung ein. Außerdem kommt eine Fälschung des Resultates durch irgendwelche Kapillaritätskräfte fast gar nicht in Frage, da sich diese im Bedarfsfalle völlig kompensieren lassen.

III. Versuchsanordnung.

1. *Größe der ablenkenden Kraft.* Das Moment, welches ein Stäbchen, das drehbar in einem Magnetfeld hängt, aus seiner Ruhelage dreht, läßt sich darstellen als

$$\mathfrak{M}_M = (x - x_g) \cdot \mathfrak{H}^2 A \,. \tag{5}$$

Hierin bedeuten:

$\mathfrak{M}_M$ = Moment der ponderomotorischen Kräfte,
x = Suszeptibilität des das Stäbchen umgebenden Mediums,
x_g = Suszeptibilität des Stäbchens,
$\mathfrak{H}$ = Feldstärke,
A = Konstante.

Ändert sich nun x, bleibt aber dabei der Wert $\mathfrak{H}$ konstant, so läßt sich $\mathfrak{H}^2 \cdot A$ zu einer neuen Konstanten C_1 zusammenfassen, und es wird

$$\mathfrak{M}_M = (x - x) \cdot C_1 \,. \tag{6}$$

Die Versuche wurden nun so ausgeführt: Das Stäbchen wurde nach seiner Ablenkung immer wieder in die Nullage zurücktordiert. Dadurch erreichte man auch bei inhomogenem Felde, daß das Stäbchen sich jedesmal an der Stelle des gleichen Wertes von $\mathfrak{H}$ befand. Da aber eine starke Inhomogenität des Feldes erwünscht war, um ein möglichst hohes Drehmoment zu erzielen, war es sicher, daß schon bei kleinstem Drehwinkel das Stäbchen sich an Stellen anderer Feldstärke befinden mußte. Es war auch unmöglich, das Feld mit der nötigen Genauigkeit punktweise auszumessen. So ergab sich also als zuverlässigste Methode, ein Maß für $\mathfrak{M}_M$ zu erhalten, diese, bei konstantem Feld das Stäbchen in seine Nullage zurückzudrehen und den dabei erhaltenen Torsionswinkel φ zu messen.

Nun ist

(7) $$\varphi = \mathfrak{M}_T \cdot C_2 ,$$

wobei $\mathfrak{M}_T$ das Torsionsmoment und C_2 eine Konstante bedeuten.

Wenn das Stäbchen sich in der Nullage im Gleichgewicht befinden soll, muß das Moment der Retorsion gleich sein dem Moment der ponderomotorischen Kraft, also

$$\mathfrak{M}_T = \mathfrak{M}_M ,$$

oder nach Gleichung (6) und (7)

$$\varphi \cdot C_2 = (x - x_0) \cdot C_1 .$$

Setzt man für $C_2/C_1 = C$, so erhält man

(8) $$\varphi \cdot C = x - x_0 .$$

Mit dieser Formel wurden die Versuchsergebnisse ausgewertet.

2. *Aufbau der Versuchsanordnung.* (Vgl. Fig. 1, Tafel II und Figg. 3 und 4.)

a) *Magnet.* Der zur Erzeugung des Feldes verwendete Magnet ist von Zenneck näher beschrieben.[1]) Er wurde mit den in Tafel *XXXIII*, Fig. 8 der genannten Arbeit gezeichneten spitzen Polschuhen, mit einer kreisförmigen Endfläche von 10 mm Durchmesser, benutzt. Die Schenkel des Magneten waren mit Kupferdraht von 2 mm Durchmesser so bewickelt, daß auf jedem Schenkel je zwei Spulen mit je zwei Abteilungen saßen. Die Daten der Bewicklung waren folgende:

Rechter Schenkel			*Linker Schenkel*		
W	$R\,(\Omega)$	L (Henry)	W	$R\,(\Omega)$	L (Henry)
554	2,26	0,0653	554	2,29	0,0641
554	2,29	0,0654	554	2,24	0,0646
554	2,31	0,0654	554	2,23	0,0636
554	2,29	0,0662	554	2,26	0,0638

Der ganze Elektromagnet war auf einem fahrbaren Gestell aufgebaut. Auf diesem Unterbau stand der Experimentiertisch so, daß dessen Platte gerade unter die Polschuhe zu liegen kam, sie also vom Joch durchstoßen wurde. Zur Kühlung der Spulen wurde ein Ventilator verwendet von 400 mm Flügeldurchmesser. Als Sicherung gegen ein Durchschlagen der Isolation der Spulenbewicklung, durch die beim Aus-

1) Physik. Ztschr. 11. S. 1228. 1910.

schalten entstehende Extraspannung, lagen parallel zur Erregerwicklung zwei parallel geschaltete Blitzschutzsicherungen der Firma Kathrein Rosenheim. Die Wirkung dieser Sicherungen ist ähnlich der einer Löschfunkenstrecke. Diese Sicherungen (vgl. Fig. 2) haben sich sehr gut bewährt. Es konnten Stromstärken bis zu 15 Amp. momentan ausgeschaltet werden, ohne die Gefahr eines Durchschlagens der Spulen. Daß hierbei die Sicherungen ansprachen, zeigten die Glimmerzwischenlagen, welche deutliche Spuren von Durchschlägen infolge Überspannung aufwiesen. Der Magnet wurde, da die Akkumulatorenbatterie des Instituts noch nicht aufgestellt war, mit Strom aus dem 220-Volt-Gleichstromnetz der Hochschule erregt. Als Amperemeter wurde ein Siemens & Halske-Instrument (10 Ω) mit äußerem Shunt verwendet, das gestattete, 0,01 Amp. noch zu schätzen. Zur Regulierung des Stromes diente ein System von Widerständen, welches in Reihe mit den Spulen lag. Die Regulierungswiderstände waren so aufgestellt, daß sie vom Ablesefernrohr aus bequem mit der Hand erreichbar waren. Auf diese Weise war es möglich, unmittelbar beim Ablesen der Nullstellung den Strom zu kontrollieren. Gleichzeitig konnte die Einstellung des Galvanometers im Kreise der Wismutspirale (vgl. unten) beobachtet werden, da dessen Ableseskala ebenfalls unmittelbar neben dem Ablesefernrohr aufgestellt war.

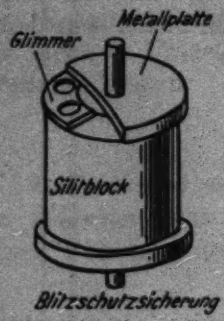


Fig. 2.

b) *Glasstäbchen.* Das abzulenkende Glasstäbchen wurde aus einem diamagnetischen Glasstab herausgeschnitten. Seine Länge betrug 14,3 mm und sein Durchmesser 3 mm. Die beiden Endflächen des Stäbchens erhielten sauberen Schliff, ebenso wurden die Kanten des Zylinders leicht abgeschliffen. In Richtung der Mittelsenkrechten auf die Längsachse des Stäbchens wurde ein 0,3 mm dicker und 50 mm langer Platindraht in das glühend gemachte Stäbchen eingedrückt, so daß die Einschmelzstelle ohne jede Warze blieb. (Vgl. Figg. 3 u. 4.) Das andere Ende des Platindrahtes wurde durch einen angeschmolzenen Glasfaden von 1 mm Durchmesser verlängert. Der Abstand des zu einem Häkchen gekrümmten Endes des

Glasfadens von der Mittelachse des Glasstäbchens betrug 350 mm. 320 mm über dieser trug der Glasfaden einen Galvanometerspiegel. Um eine Ablenkung des Glasstäbchens nach beiden Richtungen zu ermöglichen, wurde als Nullage die Stellung unter 45° in der Horizontalebene gegen die Feld-

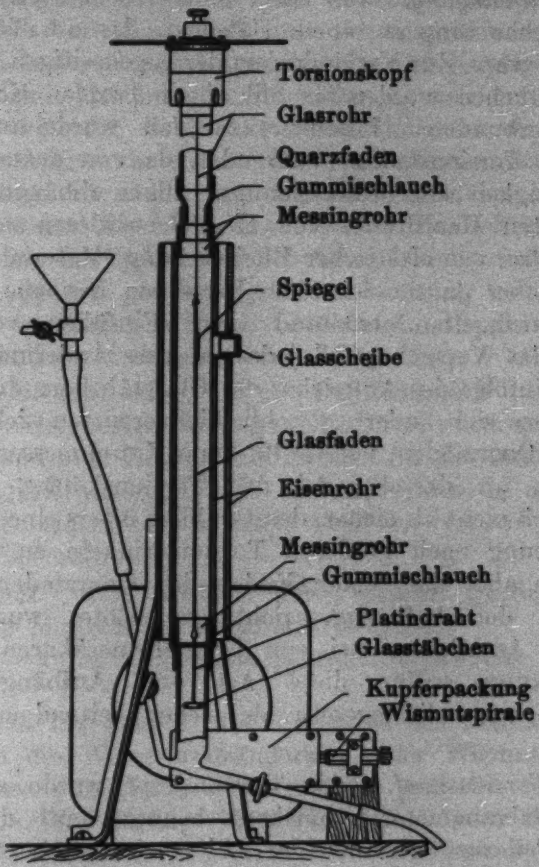


Fig. 3.

achse gewählt. Zur Vereinfachung der Ablesung wurde der Spiegel unter 45° gegen das Glasstäbchen verdreht mit Kanadabalsam am Glasfaden angeklebt. Der verhältnismäßig große Abstand war sehr erwünscht, da der Spiegel, wenn er zu nahe über dem Niveau der Meßflüssigkeit sich befand, immer wieder sich mit Wasserdampf beschlug, ebenso wie das Fenster, durch

welches der Spiegel beobachtet wurde. Dadurch wurde die Ablesung empfindlich gestört oder sogar verhindert. Der eigentliche Grund aber für die Wahl dieses großen Abstandes war die Beeinflussung des Spiegels durch das Magnetfeld. Genauere Diskussion über diesen Punkt erfolgt noch.

c) *Aufhängung.* Das oben beschriebene System Spiegel-Glasstäbchen hing an einem Häkchen, das am Torsionsfaden angelötet war. Zur Verhinderung der gegenseitigen Verdrehung beider Häkchen wurden sie mit einem Tropfen Kolophoniumwachs verbunden. Besondere Sorgfalt wurde auf die Auswahl des Torsionsfadens verwendet, da von dessen Güte die Zuverlässigkeit der Messungen vor allem abhängt. Die erst gebrauchten Haardrähte von H. & B. erwiesen sich zwar als ziemlich frei von elastischer Rückwirkung (Material: Phosphorbronze), aber da sie sich ohne Belastung wie eine Spiralfeder zusammenringelten, entstand beim Einfüllen von Flüssigkeit in das Versuchsgefäß jedesmal eine Änderung der Nullage, da infolge des Auftriebes des Glasstäbchens die Belastung des Fadens sich änderte. Schließlich erwiesen sich am geeignetsten Quarzfäden von $3 \cdot 10^{-3}$ mm Durchmesser. Sie mit Schellack an der Spindel des Torsionskopfes anzukleben, erwies sich nicht als sicher, denn es blieb öfters eine Nullpunktsverschiebung nach größeren Torsionswinkeln zu beobachten. Nachdem aber die beiden Enden des Quarzfadens versilbert und mit der Aufhängevorrichtung verlötet wurden, zeigte sich die Anordnung frei von jeder bemerkbaren elastischen Nachwirkung. Für diese Art von Aufhängung durfte das Proportionalitätsgesetz als sicher geltend angenommen werden.

d) *Torsionskopf.* Als Torsionskopf wurde ein gewöhnlicher Galvanometertorsionskopf benützt, auf dessen drehbarem Teil zur Erhöhung der Ablesegenauigkeit ein Zelluloidtransporteur von 150 mm Durchmesser aufgeschraubt wurde. Es konnten noch $^1/_{10}$ Grad geschätzt werden. Um den Aufhängefaden genau zu zentrieren, wurde in die Spindelachse ein Loch von 0,3 mm Durchmesser zentrisch gebohrt, der Quarzfaden durchgefädelt und verlötet. Die genaue Zentrierung des Torsionskopfes erfolgte mit einer Nadel, die in der 0,3-mm-Bohrung steckte und bei Drehung auf eine berußte Glasplatte zeichnete. Der Torsionskopf wurde auf einem

Glasrohr aufgeschraubt, das mit einem Gummistutzen auf dem inneren Rohr des Schirmes aufstand.

e) *Magnetischer Schirm.* Das Magnetfeld wirkt natürlich auch auf den Spiegel drehend ein. Dadurch käme eine beträchtliche Fälschung der Meßergebnisse zustande. Der Spiegel war diamagnetisch. Es wurde nun zunächst versucht, sein diamagnetisches Verhalten durch einen paramagnetischen Belag auf seiner Rückseite — aus Kanadabalsam und Kupferoxyd — zu kompensieren. Das gelang nicht völlig, da sich eine geringe Abhängigkeit von der Feldstärke gerade nahe an der Kompensation bemerkbar machte. Es wurde dieser fast kompensierte Spiegel in einen magnetischen Schirm aus zwei ineinandersteckenden Eisenröhren gebracht. Es ließ sich nun eine Einwirkung des Feldes auf den Spiegel nicht mehr nachweisen. Der Spiegel wurde durch eine Bohrung von 30 mm Durchmesser in beiden Röhren beobachtet, die durch eine plane Glasscheibe verschlossen war. (Vgl. Figg. 3 u. 4.)

f) *Meßgefäß* (vgl. Figg. 3 u. 4). Das Meßgefäß wurde aus einer 23 mm weiten Glasröhre hergestellt. Diese wurde unten zugeschmolzen und zwei Röhren mit Hähnen für Zu- und Ablauf der Meßflüssigkeit angefügt. Ein Gummistutzen, in dem das Meßgefäß mit seinem oberen Ende steckte, verband es mit der inneren Eisenröhre.

g) *Luftspalt.* Der Abstand der Polnasen wurde durch die Größe des Meßgefäßes zu 28 mm festgelegt.

h) *Ablesefernrohr und Skala* standen 2 m vom Spiegel entfernt.

i) *Kontrolle des Feldes.* Die Konstanz des Feldes wurde geprüft durch die Widerstandsänderung einer Wismutspirale. Diese war ganz von einem Kupfermantel umhüllt, um eine ungleichmäßige Erwärmung ihrer Lötstellen und dadurch entstehende Thermoströme zu vermeiden. Die Spirale reichte nicht in den Luftspalt hinein, um diesen nicht unnötig zu verbreitern, sondern befand sich unmittelbar unter den Polnasen. Die zur Wismutspirale gehörige Wheatstonebrücke stand auf Porzellanglocken auf einem eigenen Tisch, um die sonst sich bemerkbar machenden vagabundierenden Ströme abzuhalten. Als Nullinstrument diente ein Spiegelgalvanometer von Hartmann & Braun (725 Ω). Um den Einfluß der Temperatur auf den Widerstand der Spirale zu unter-

drücken, wurde in der Brücke eine Kompensation angebracht. Sie beruhte auf folgender Überlegung: Der Temperaturkoeffizient für den Widerstand von Wismut ist $\alpha = 4{,}2 \cdot 10^{-3}$, für Eisen ist er $\alpha = 6 \cdot 10^{-3}$. Es ist also möglich, einen Eisenwiderstand so zu wählen, daß seine Temperaturänderung

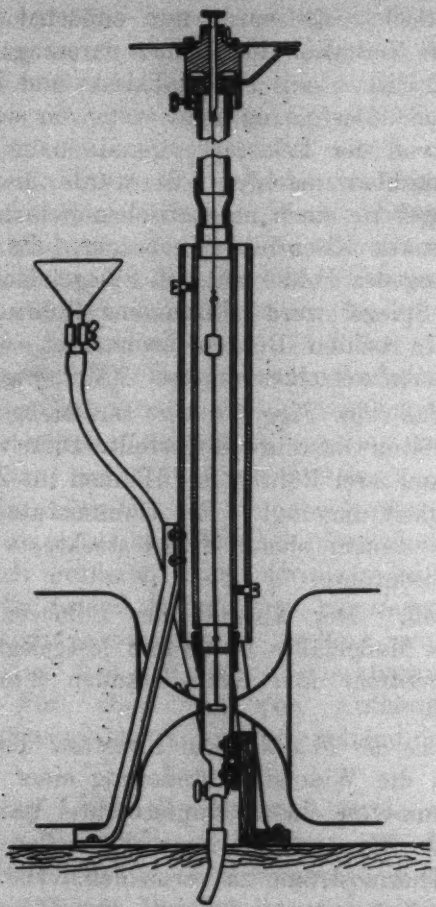


Fig. 4.

gleich der der Wismutspirale ist, der absolute Wert des Eisenwiderstandes aber unter dem der Spirale bleibt. Es kann nun zu dem Eisenwiderstand soviel Konstantenwiderstand mit $\alpha = 0$ in Reihe geschaltet werden, daß der Betrag des Gesamtwiderstandes ungefähr gleich dem der Wismutspirale wird, die Brücke also auf ihre empfindlichste Stelle, die Mitte

des Schleifdrahtes, eingestellt werden kann. Die Zuleitungen zu den einzelnen Teilen der Brücke wurden möglichst kurz, verdrillt und ohne Schleifen geführt, um die Induktion durch den Magneten auf ein Minimum herabzusetzen. Als Spannungsquelle für die Brücke diente ein Akkumulator. Das Galvanometer wurde für objektive Spiegelablesung eingerichtet, Skalenentfernung 2 m.

3. *Prüfung der Versuchsanordnung.* Es war vor allem zu prüfen, ob die Drehachse des Glasstäbchens beim Einschalten des Magneten nicht verschoben oder aus ihm herausgeschleudert wurde. Eine Beobachtung des am Stäbchen eingeschmolzenen Platindrahtes von verschiedenen Seiten mit einem Ablesemikroskop ergab nur bei stark unsymmetrischer Lage des Stäbchens im Feld eine Veränderung der Drehachse beim Ein- und Ausschalten des Feldes. Bei einer Lage genau in der Mitte des Luftspaltes war keine Lagenveränderung der Drehachse durch ponderomotorische Kräfte zu bemerken.

Eine manchmal sich zeigende Drehung des Stäbchens aus der Nullage beim Einfüllen der Lösungen in das Meßgefäß wurde auf die Wirkung der Oberflächenspannung der Flüssigkeit zurückgeführt und durch Drehung des Torsionskopfes aus der Nullstellung eliminiert. Der so erhaltene Winkel α wurde bei der späteren Rechnung als Korrektur eingeführt. Daß das zulässig war, geht daraus hervor, daß nach der beim Versuch erfolgten Torsion um den Winkel φ jedesmal sich wieder der gleiche Korrekturwinkel α ergab, wenn bei ausgeschaltetem Feld die Nullage des Stäbchens wieder hergestellt wurde.

Eine Prüfung der gesamten Versuchsanordnung erfolgte dadurch, daß eine große Reihe von Messungen an Luft und Wasser vorgenommen wurde. Aus diesen wurde die Apparatkonstante berechnet, und erst als für die einzelnen Versuche die errechneten Werte mit einer Genauigkeit von unter 1 Proz. übereinstimmten, begannen die eigentlichen Messungen.

IV. Ausführung der Messungen.

a) *Zeit.* Die Versuche wurden in der Zeit vom Dezember 1923 bis Mitte Februar 1925 im Keller des Physikalischen Instituts der Technischen Hoschchule in München ausgeführt. Die Messungen wurden vorgenommen in der Zeit nach 12 Uhr

Mitternacht bis morgens 6 Uhr. Der Grund hierfür war, daß das Netz bei Tag zu unruhig war, während in der vorgenannten Zeit die Belastungsstöße fast ganz ausblieben.

b) *Temperatur.* Der Magnet wurde mehrere Stunden vor Beginn der Messungen unter Strom gehalten, um den Eisenkern auf konstante Temperatur zu bringen. Da die Messungen im Keller erfolgten, war es möglich, die Temperaturschwankungen auf $\pm 1{,}5^0$ zu beschränken. Das genügte, da die Temperaturabweichungen der Suszeptibilität in diesem Falle unter der Meßgenauigkeit liegt, also höchstens $\pm 0{,}5$ Prom. betrug. Die Messung der Temperatur erfolgte mit einem Quecksilberthermometer, das in unmittelbarer Berührung mit dem Meßgefäß war. Das ganze Meßgefäß samt Thermometer, Wismutspirale und Kompensationswiderstand war in eine Packung aus Watte eingehüllt, um kleine Temperaturschwankungen (z. B. durch Zugluft) auszuschalten.

c) *Feld.* Der Magnet wurde mit 9 Amp. erregt. Bei dieser Stromstärke lag die Induktion des Eisens bereits oberhalb des Knies der Magnetisierungskurve, so daß die Stromschwankungen in ihrer Einwirkung auf das Feld nur geschwächt in Betracht kamen. Bei dem Luftspalt von 28 mm und den verwendeten spitzen Polnasen ergab sich bei 9 Amp. eine durchschnittliche Feldstärke von 11000 Gauss im Luftspalt. Sämtliche Messungen wurden bei dieser Feldstärke ausgeführt.

d) *Reihenfolge der Messungen.* Zunächst wurde die Versuchsanordnung durch Messungen an Luft und Wasser geeicht. Dann wurde vor Beginn jeder Meßreihe mit einer Messung an Luft die Eichung nachgeprüft. Darauf erfolgte die eigentliche Messung der Lösung in der Reihenfolge von der verdünntesten zu immer höherer Konzentration. Am Schluß der Meßreihe wurde nach Trocknung des Meßgefäßes nochmal der Wert für Luft nachgeprüft.

e) *Standard.* Die Eichung der Versuchsanordnung erfolgte durch Messungen an Luft und Wasser, wie oben erwähnt. Für Luft wurde als Betrag der Suszeptibilität der in Landolt-Börnstein, S. 1200, angegebene Wert

$$+ 0{,}024 \cdot 10^{-6}$$

eingesetzt.

Das zur Eichung benutzte Wasser wurde mehrfach sorgfältig destilliert und filtriert, so daß es als genügend rein angenommen werden durfte. Für seine Suszeptibilität ist der Wert in B. Cabrera „El Estado Actual de la Teoria del Magnetismo" angegeben zu

$$\chi_{H_2O} = -7{,}193\,[1 + 0{,}00012\,(t - 20)]\cdot 10^{-7}$$

f) *Chemikalien.* Der Prozentgehalt der Lösung wurde für die konzentrierteste bestimmt und von dieser Stammlösung wurden mit der Wage weitere Verdünnungen angesetzt. Es wurde mit der Wage gearbeitet, um den Einfluß etwaiger Volumenkontraktionen zu eliminieren. Das spezifische Gewicht der Lösungen wurde mit dem Pyknometer bestimmt. Bezüglich Reinheit und Art der Bestimmung des Prozentgehaltes der Lösungen sei auf die bei den einzelnen Messungen angeführten näheren Hinweise verwiesen. Der Prozentgehalt ist in Gewichtsprozenten von dem Gesamtgewicht der Lösung angegeben.

g) *Einfluß des Lösungsmittels.* Wie schon in I. 2 angeführt, addieren sich die Suszeptibilitäten von Lösungsmitteln und Salz. Es wurden nur wässerige Lösungen gemessen. Auf die Reinheit des Wassers wurde besonderer Wert gelegt. Es konnte also der Beitrag des Wassers zu dem gemessenen Wert der Suszeptibilität nach der Mischungsregel

$$\chi_{\text{Lösung}} = \frac{p}{100}\chi_{\text{Salz}} + \left(1 - \frac{p}{100}\right)\chi_{\text{Wasser}} \tag{9}$$

abgetrennt werden.

h) *Abhängigkeit von der Feldstärke.* Einzelne Versuche, bei denen die Feldstärke innerhalb weiter Grenzen geändert wurde, ergaben keine Abhängigkeit der Suszeptibilität von der Feldstärke, bei der sie gemessen wurde. Da Stefan Meyer und Weber (14a, b, c, f, g, h; 21a und b) dasselbe Ergebnis fanden, wurde angenommen, daß die Feldstärke keinen Einfluß auf die Größe der Suszeptibilität hat. (Nach Messungen für Salze der Eisengruppe von Cabrera und Weiss gilt dies hier nur innerhalb enger Grenzen der Veränderung des Prozentgehaltes. Vgl. später.) Natürlich erfolgte die Messung eines Stoffes in all seinen Konzentrationsstufen immer bei derselben Feldstärke (Vgl. IV. c).

i) *Ausführung der Retorsion.* Wie schon unter IIIc erwähnt, bildet die Nullage des Stäbchens mit der Feldachse einen Winkel von 45°. Bei paramagnetischen Lösungen wurde das Stäbchen senkrecht zur Feldachse abgelenkt. Wenn bei der Messung das Stäbchen in die Nullage zurücktordiert wurde, ergab sich diese stabil, so daß die Einstellung auf Null am Fadenkreuz des Fernrohrs abgelesen werden konnte. Hingegen bei Lösungen mit größerem Diamagnetismus als dem des Glasstäbchens drehte sich letzteres in Richtung der Feldachse, und bei Rücktorsion erwies sich die nun erhaltene Nullage als labil. Es konnte hier also nur der am Torsionskopf beobachtete Winkel abgelesen werden, bei dem das Stäbchen über die Nullage kippte und der Torsionsfaden sich ausdrehte. Dieser Winkel war ebensogut reproduzierbar als der sich bei stabiler Nullage ergebende, und diese Messungen sind daher von derselben Genauigkeit und Zuverlässigkeit wie die übrigen.

k) *Die Genauigkeit der Messungen* wurde vor allem durch die Konstanz des Feldes begrenzt. Schon bei einer Schwankung des Erregerstromes um 0,02 Amp. änderte sich der Torsionswinkel φ für Luft bei einem Betrag von rund $\varphi_L = 400$ um 0,5°, trotzdem Stromschwankungen nur mehr geschwächten Einfluß auf das Feld hatten, da, wie bereits erwähnt, das Eisen über das Knie magnetisiert war. Es wurden für jeden Wert der Konzentration drei Messungen an demselben Präparat ausgeführt, aus diesen der Durchschnitt genommen, und die aus diesem Mittelwert sich errechnende Suszeptibilität wurde als Funktion des Prozentgehaltes in einem Diagramm aufgetragen. Hier ergab sich eine weitere Grenze der Genauigkeit durch die Genauigkeit, mit der sich die Gerade $x = f(p)$ (vgl. I. 2) durch die so erhaltenen Punkte legen ließ. Die Gerade mußte, vorausgesetzt, daß die Werte aus der Messung richtig waren, für 0 Proz. Konzentration durch den Wert

$$x_W = -0{,}7198 \cdot 10^{-6}$$

für Wasser gehen. Das gab zugleich eine scharfe Kontrolle für eine etwaige Änderung der Apparatkonstanten während der Messungen. Die Suszeptibilität des wasserfreien Salzes (vgl. unten) wurde nicht einzeln aus jeder Konzentrationsstufe errechnet, sondern aus der Neigung der Geraden be-

stimmt, da für kleine Konzentrationen derselbe Meßfehler eine unverhältnismäßig große Fälschung des Neigungswinkels bewirkt. Es liegen nämlich diese Werte nahe dem Drehpunkt der Geraden. Diese Punkte dienen vielmehr einer Kontrolle, ob die Gerade wirklich für unendliche Verdünnung dem Nullpunkt zuläuft.

V. Auswertung der Versuchsergebnisse.

1. *Errechnung der Suszeptibilität aus dem Torsionswinkel.* Nach Gleichung (8) gilt:

für Wasser	(I)	$x_g - x_W = \varphi_W \cdot C$,
„ Luft	(II)	$x_g - x_L = \varphi_L \cdot C$,
„ Versuchsflüssigkeit	(III)	$x_g - x_V = \varphi_V \cdot C$.

Hierin ist bei diamagnetischen Flüssigkeiten für x und φ der Wert negativ einzusetzen.

Die Suszeptibilität des Glasstäbchens x_g errechnet sich aus Gleichung (I) und (II) zu

$$\frac{x_g - x_W}{x_g - x_L} = \frac{\varphi_W \cdot C}{\varphi_L \cdot C}.$$

$$x_g = \frac{x_g \cdot \varphi_W - x_W \varphi_L}{\varphi_W + \varphi_L}. \tag{10}$$

Die Apparatkonstante C z. B. aus (I) berechnet wird:

$$C = \frac{x_g - x_W}{\varphi_W}.$$

Setzt man den Wert für x_g aus (10) ein, so erhält man

$$C = \frac{x_L - x_W}{\varphi_W - \varphi_L}.$$

Aus (III) ergibt sich

$$x_V = x_g - x_V \cdot C. \tag{11}$$

Da x_g, φ_V und C bekannt sind, errechnet sich aus (11) die Suszeptibilität für jede Konzentrationsstufe der Lösung. Diese wird nach Gleichung (2) $\chi_V = \frac{x_V}{d}$ in die Massensuszeptibilität umgerechnet, und abhängig von der Konzentration in einer Kurve aufgetragen.

2. *Suszeptibilität des wasserfreien Salzes.* Unter Suszeptibilität des wasserfreien Salzes sei hier der Teil der Suszeptibilität einer Lösung verstanden, welcher nach Abtrennung des auf das Wasser treffenden Betrages für das gelöste Salz übrigbleibt (vgl. auch unten).

Nach I. 2 gilt die Mischungsregel

$$\chi_V = \frac{p}{100}\chi_S + \left(1 - \frac{p}{100}\right)\chi_W$$

χ_V = Massensuszeptibilität der Lösung,
χ_S = „ des wasserfreien Salzes,
χ_W = „ „ Wassers,
p = Gewichtsprozente wasserfreies Salz in der Lösung.

Diese Formel ist die Gleichung einer Geraden, welche die Y-Achse im Punkte $\chi_W = -0{,}7198 \cdot 10^{-6}$ schneidet. Sie läßt sich auf folgende Form bringen:

(12) $$\chi_S = 100 \operatorname{tg}\alpha + \chi_W,$$

wobei $$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\chi_W - \chi_V}{r}.$$

Nach Formel (12) wurde χ_S berechnet.

3. *Molekularsuszeptibilität.* Nach Gleichung (3) errechnete sich die Molekularsuszeptibilität $\varkappa_m$ des wasserfreien Salzes zu

$$\varkappa_m = \chi_S \cdot m.$$

Was bisher Suszeptibilität des wasserfreien Salzes genannt wurde, ist in Wirklichkeit die Summe aus den Molekularsuszeptibilitäten des Anions und des Kations. Es ist also

(13) $$\varkappa_m = \varkappa_{\text{Kation}} + \varkappa_{\text{Anion}},$$

wobei $$\varkappa_a = \chi_a \cdot m_a \quad \text{und} \quad \varkappa_K = \chi_K \cdot m_K,$$
m_a; m_K = jeweiliges Molekulargewicht.

Der gesuchte Wert für das Kation wird dann

(14) $$\varkappa_K = \varkappa_m - \varkappa_a.$$

Der Wert für $\varkappa_a$ kann nach den vorhandenen Messungen nur annäherungsweise und nur unter bestimmten Annahmen angegeben werden (Literaturverzeichnis 8, 11). Es wird nämlich vorausgesetzt, daß für eine Säure die Suszeptibilität lediglich durch das Radikal bestimmt wird, also die H-Kerne selbst unmagnetisch sind und auch weiter keinen Einfluß

auf das magnetische Verhalten des Radikals ausüben. Für die Zuverlässigkeit dieser Annahme bürgt folgende Überlegung. Kennt man die Suszeptibilität des Kations eines Salzes, so ergibt sich nach Gleichung (13) für das Anion, also das Radikal der betreffenden Säure,

$$\chi_a = \chi_m - \chi_K \,. \tag{15}$$

Nach Angabe von G. Joos (11) beträgt der Wert der Atomsuszeptibilität für

$$\begin{aligned} Na^+ &= -\ 6{,}8 \cdot 10^{-6}\,, \\ Ca^{++} &= -\ 6{,}0 \cdot 10^{-6}\,, \\ Li^+ &= -\ 1{,}3 \cdot 10^{-6}\,, \\ K^+ &= -\ 15{,}5 \cdot 10^{-6}\,. \end{aligned}$$

Für die entsprechenden Sulfate und Nitrate sind in Landolt-Börnstein, S. 1200, für χ folgende Werte angegeben:

$$\begin{aligned} Na_2SO_4 &= -\ 0{,}64 \cdot 10^{-6}\,, & NaNO_3 &= -\ 0{,}31 \cdot 10^{-6}\,, \\ K_2SO_4 &= -\ 0{,}48 \cdot 10^{-6}\,, & KNO &= -\ 0{,}33 \cdot 10^{-6}\,, \\ Li_2SO_4 &= -\ 0{,}35 \cdot 10^{-6}\,, & & \\ CaSO_4 &= -\ 0{,}38 \cdot 10^{-6}\,. & & \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich die Molekularsuszeptibilität zu

$$\begin{aligned} Na_2SO_4 &= -\ 0{,}64 \cdot 142{,}07 = -\ 91 \quad (\cdot 10^{-6})\,, \\ K_2SO_4 &= -\ 0{,}48 \cdot 174{,}27 = -\ 75{,}1\ (\cdot 10^{-6})\,, \\ LiSO_4 &= -\ 0{,}35 \cdot 103{,}01 = -\ 36{,}1\ (\cdot 10^{-6})\,, \\ CaSO_4 &= -\ 0{,}37 \cdot 136{,}14 = -\ 50{,}4\ (\cdot 10^{-6})\,, \\ NaNO_3 &= -\ 0{,}31 \cdot 209{,}02 = -\ 64{,}8\ (\cdot 10^{-6})\,, \\ KNO_3 &= -\ 0{,}33 \cdot 264{,}22 = -\ 87{,}3\ (\cdot 10^{-6})\,. \end{aligned}$$

Aus diesen Werten berechnet sich die Molekularsuszeptibilität des SO_4-Radikals zu folgenden Werten für

$$\begin{aligned} Na_2(SO_4) &= -\ 0{,}077 \cdot 10^{-3}\,, \\ K_2(SO_4) &= -\ 0{,}044 \cdot 10^{-3}\,, \\ Li(SO_4) &= -\ 0{,}033 \cdot 10^{-3}\,, \\ Ca(SO_4) &= -\ 0{,}038 \cdot 10^{-3}\,. \end{aligned}$$

Für das NO_3-Radikal wird die Molekularsuszeptibilität für

$$\begin{aligned} Na(NO_3) &= -\ 0{,}051 \cdot 10^{-3}\,, \\ K(NO_3) &= -\ 0{,}082 \cdot 10^{-3}\,. \end{aligned}$$

Diese Werte stimmen größenordnungsmäßig mit den von mir empirisch gewonnenen überein. Letztere ergaben sich

aus einer Meßreihe an Salpeter- und Schwefelsäure unter der oben erläuterten Annahme der Vernachlässigbarkeit des Einflusses der H-Kerne zu

$$SO_4 = -0{,}040 \cdot 10^{-6},$$
$$NO_3 = -0{,}012 \cdot 10^{-6}.$$

Die dieser Korrektur anhaftende Unsicherheit kann bei geringen Werten der Suszeptibilität zu einer beträchtlichen Fälschung des Ergebnisses führen, bei den hohen Werten hingegen wird der möglicherweise entstehende Fehler kaum größer als der durch die Meßgenauigkeit bedingte. Leider waren in der Literatur keine Angaben über ähnliche Ausführung dieser Korrektur zu finden; vielfach wurde letztere überhaupt nicht ausgeführt.

Die nach Ausführung dieser Korrektur für $\varkappa_K$ sich ergebenden Werte stellen die Suszeptibilität des dreiwertigen Ions der betreffenden seltenen Erde dar. Im Kurvenblatt Nr. A sind die Werte von $\varkappa_K$ für jede der gemessenen seltenen Erden abhängig von ihrer Ordnungszahl aufgetragen. Zum Vergleich wurden die Werte von Stefan Meyer (Literatur 14k) beigefügt. Leider waren von den Messungen Cabreras nur die Anzahl Weisscher Magnetonen, nicht aber die Werte von $\varkappa$ bekannt.

VI. Umrechnung der Versuchsergebnisse auf Magnetonen.

1. *Weisssches Magneton.* Der Wert der Curieschen Konstanten ist dargestellt durch

$$C = \varkappa (T + \Delta). \quad (16)$$ [1])

(Vgl. Sommerfeld, Literatur 18, S. 637 u. f.)

Sie ergibt nach Langevin zu

$$C = \frac{M^2}{R} \cdot \overline{\cos^2 \vartheta}. \quad (17)$$

Dabei bedeuten:

T = absolute Temperatur,
R = Gaskonstante pro Mol. = $8{,}3 \cdot 10^7$ C.G.S.,
ϑ = Neigung der Momentenachse des Magnetons gegen das Magnetfeld,

1) Das Korrekturglied Δ wurde nicht berücksichtigt, da alle Messungen bei ungefähr gleicher Temperatur (etwa 20°) vorgenommen wurden und die Größe von Δ unterhalb der Meßgenauigkeit liegt.

$\overline{\cos^2 \vartheta}$ = quadratischer Mittelwert über die cos aller möglichen Neigungswinkel der magnetischen Momentenachse gegen die Achse der Feldrichtung,

M = magnetisches Moment.

Langevin nimmt ϑ als kontinuierlich veränderlich und alle Lagen als gleich wahrscheinlich an und erhält

$$\overline{\cos^2 \vartheta} = \tfrac{1}{3}.$$

Denselben Wert nimmt auch Weiss an.

Zum Vergleich mit den Angaben von Cabrera und Stefan Meyer (Literatur 14i) wurden unter dieser Annahme die Magnetonenzahlen wie folgt berechnet.

Aus (17): $M^2 = C \cdot R \cdot 3$.

Für C den Wert aus (16) eingesetzt ergibt

$$M^2 = K \cdot T \cdot R \cdot 3,$$

also $$M = \sqrt{3 \cdot K \cdot T \cdot R}.$$

Die Zahl Weissscher Magnetonen n_W ist dann

$$n_W = \frac{M}{M_W}.$$

Für M_W wurde einmal zwecks Vergleich mit anderen vorliegenden Werten der ältere von Weiss angegebene Wert

$$M_W = 1123{,}5 \text{ C.G.S.-Einheiten}$$

eingesetzt, es wurde aber auch die Berechnung für die neuerdings von Weiss in Literatur 32a angegebene Größe

$$M_W = 1126 \text{ C.G.S.-Einheiten}$$

durchgeführt. Die so erhaltenen Werte sind in der Tab. Nr. A zusammengestellt.

2. *Bohrsches Magneton.* Die Anzahl Bohrscher Magnetonen ist berechnet zu

$$n_B = \frac{M}{M_B}, \tag{18}$$

wenn das Moment des Bohrschen Magneton zu 5584 C.G.S. gesetzt wird. Dabei wurde für M der in (1) unter der Voraussetzung, daß $\overline{\cos^2 \vartheta} = \frac{1}{3}$ ist, sich ergebende Wert ein-

gesetzt. Nach Sommerfeldt (Literatur 18, S. 689) ist dies nicht zulässig, da quantentheoretisch die Achse des magnetischen Moments nur bestimmte Lagen einnehmen kann.

3. *Vergleich mit anderen Messungen.* In folgender Kurve *A* sind die Zahlen Weissscher Magnetonen ($M_W = 1123{,}5$) abhängig von der Ordnungszahl aufgetragen und auch die von Cabrera und Stefan Meyer an festen Salzkristallen gemessenen Werte beigefügt. Es ergibt sich innerhalb der Grenzen der Meßgenauigkeit eine völlige Übereinstimmung der Werte. Stefan Meyer hat nur die Korrektur für das Kristallwasser, nicht aber für das Anion ausgeführt. Ob Cabrera letztere vorgenommen hat, war mir nicht möglich zu erfahren.

Cassiopeium ergibt sich aus meinen Messungen schwach paramagnetisch im Gegensatz zu den vergleichsweise angeführten Messungen. Nach Angabe von Auer von Welsbach enthielt das Präparat ungefähr 1 Proz. des stark paramagnetischen Ytterbiums (ganz reines Cassiopeium wurde noch nicht hergestellt). Daher mag wohl diese Unstimmigkeit mit der Theorie, nach der Cassiopeium diamagnetisch sein müßte, sich erklären.

Es sei überhaupt darauf hingewiesen, daß den Angaben der Fehlerprozente in den Tabellen nur die Genauigkeit der magnetischen Messung zugrunde liegt. Eine genaue Analyse der gemessenen Präparate lag nicht vor, es konnte also die Reinheit der Chemikalien nicht zahlenmäßig in Rechnung gesetzt werden. Doch ist hierzu zu bemerken, daß von den seltenen Erden die besten zurzeit erhältlichen Präparate vorlagen.

Ergebnis.

Es wurde mit einer Differentialmethode die Magnetisierbarkeit der seltenen Erden bestimmt. Die Größe der Werte stimmt mit den bereits vorhandenen überein. Vor allem zeigt sich, daß die Suszeptibilität der Salze seltener Erden in wässeriger Lösung gleich ist der der Salze in Kristallform. Es ergibt sich weder eine Ganzzahligkeit der Anzahl Weissscher noch der Anzahl Bohrscher Magnetonen, wenn beide mit Hilfe der Langevinschen Formel errechnet wurden.

Nachtrag.

Im folgenden sind auch die Ergebnisse von Messungen an Cr, Mn, Fe, Co, Ni und Cu aufgeführt. Leider waren für Cr, Mn, Co und Ni keine genügend eisenfreien Präparate erhältlich, so daß den Meßergebnissen nur qualitativer Wert beizulegen ist. Für Fe^{++} ergaben sich 25 Weisssche Magnetonen, ein Ergebnis, das mit den Angaben von Weiss übereinstimmt. Für Kupfer Cu^{++}, das in einem reinen Präparat vorlag, ergab sich der von Weiss gefundene Wert von 10 Magnetonen.

VII. Versuchswerte aus den Messungen an den einzelnen Präparaten.

1. *Nähere Angaben über die verwendeten Präparate.* La, Ce, Pr und Nd als Nitrate in Lösung wurden mir in gütigster Weise von Hrn. Prof. Prantl zur Verfügung gestellt. Die Angaben über den Prozentgehalt der Lösungen (mit einer Genauigkeit von 0,3 Proz.) erhielt ich aus dem Chem. Staatslaboratorium. Die seltenen Erden von Nr. 62 bis mit 71 mit Ausnahme von Tu lagen als Sulfate in Kristallform vor. Ich verdanke sie der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. Auer von Welsbach.

Unter Ytterbium (Nr. 70) ist die von Auer von Welsbach Aldebaranium genannte Komponente des ursprünglich fälschlich als Ytterbium bezeichneten Gemisches aus Aldebaranium (Nr. 70) und Cassiopeium (Nr. 71) verstanden. Das geschah in Übereinstimmung mit den deutschen Atomgewichtstabellen.

Für sämtliche Sulfate betrug der Kristallwassergehalt $8\,H_2O$, und zwar darf diese Angabe als genau und unveränderlich für diese Salze angenommen werden, so daß es möglich war, Lösungen von bekanntem Prozentgehalt dadurch anzusetzen, daß eine abgewogene Menge Salz in einem bestimmten Gewicht Wasser gelöst wurde. Der Kristallwassergehalt wurde dann bei Ausrechnung des Prozentgehaltes mit in Rechnung gezogen.

Die Präparate aus der Eisengruppe bezog ich von der Firma Kahlbaum. Die Maßanalysen wurden im Chem. Institut der Hochschule ausgeführt.

2. *Erläuterung zu den folgenden Tabellen und Kurven.* Im folgenden sind die Versuchsergebnisse für die einzelnen Präparate und die Resultate ihrer Auswertung in Form von Tabellen und Kurven aufgeführt. In den Tabellen enthält die erste Horizontalreihe die chemische Formel des gemessenen Salzes, die Nummer der zugehörigen Kurventafel in eckigen Klammern, sowie die in Rechnung gesetzten Mittelwerte von φ_L und φ_W aus der Eichung. Unter Konzentration ist angegeben, auf welchen Teil des Anfangsbetrages die Stammlösung verdünnt wurde. Die nächste Reihe enthält, wieviel der oben angegebenen Konzentration Gramm wasserfreies Salz auf 100 g Lösung entsprechen (Gewichtsprozente). Unter „Temperatur" ist der Mittelwert der Temperatur der Lösung aus den drei Messungen angegeben, ebenso wie unter „Retorsionswinkel φ" je der Mittelwert aus drei Messungen steht. x_V ist die aus dem Winkel φ berechnete Suszeptibilität dieser Konzentrationsstufe. χ_V ist die daraus folgende Massensuszeptibilität. χ_S ist der aus der Neigung der Geraden (vgl. Kurvenblatt) sich errechnende Wert der Massensuszeptibilität des wasserfreien Salzes.

In den *Kurvenblättern* ist χ_V als Funktion des Prozentgehaltes aufgetragen.

Abszisse: Prozentgehalt der Lösung.

Ordinate: $\chi_V \cdot 10^6$.

Für die Eisengruppe ist zwar $\chi_V = f(p)$ als Gerade gezeichnet, doch gilt dies nur annäherungsweise für ein kleines Intervall der Änderung des Prozentgehaltes. Es sind die Untersuchungen hierüber keineswegs abgeschlossen (vgl. die Schriften von Weiss und Cabrera).

In Tabelle Nr. A sind für die seltenen Erden zunächst die Werte der Massensuszeptibilität nochmals aufgeführt. Dann folgt in der nächsten Spalte die daraus errechnete Molekularsuszeptibilität $\varkappa_m$. Daraus ergibt sich die Suszeptibilität der seltenen Erde, bezogen auf das 3wertige Ion (Spalte 4). Spalte 5 enthält das unter den Annahmen von VI. 2 aus den Werten der vorigen Spalte sich berechnende magnetische Moment in C.G.S.-Einheiten. In Spalte 6 ist die unter der Annahme $M_W = 1123$ C.G.S., in Spalte 7 die unter der Annahme $M_W = 1126$ C.G.S. errechnete Anzahl Weissscher Magnetonen eingetragen, und Spalte 8 enthält die nach VI. 3 berechnete Anzahl Bohrscher Magnetonen.

Die folgenden beiden Kurven auf Kurvenblatt Nr. A enthalten die Werte der Suszeptibilität, bezogen auf das Ion, sowie die mit $M_W = 1123$ C.G.S. berechnete Anzahl Weiss'scher Magnetonen als Funktion der Ordnungsnummer des betreffenden Elementes aufgetragen. Zum Vergleich sind noch die in der Physik. Ztschr. H. 1. S. 75. 1925 von St. Meyer veröffentlichten Werte seiner eigenen Messung und der von Cabrera eingetragen.

In Tabelle Nr. B und dem zugehörigen *Kurvenblatt Nr. B* ist für die Eisengruppe das gleiche durchgeführt, wie es oben für die seltenen Erden angegeben wurde. Zum Vergleich sind hier die in den Schriften von Weiss angegebenen, meist von Cabrera stammenden, Werte herangezogen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom 1. 12. 1923 bis 28. 2. 1925 im Phys. Institut der Technischen Hochschule in München ausgeführt.

Die Anregung hierzu stammt von Hrn. Prof. Dr. Joos. Ich bin ihm dafür, wie für seine wertvollen Ratschläge, zu großem Dank verpflichtet. Hr. Geh. Rat Prof. Dr. Zenneck hat mich in liebenswürdigster Weise durch Rat und Bereitstellung der Mittel unterstützt, wofür ich mir erlaube, hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen. Besonders verpflichtet bin ich Hrn. Baron Dr.-Ing. Auer von Welsbach und Hrn. Prof. Dr. Prantl, denen ich die wertvollen Präparate verdanke.

Verzeichnis der benutzten Literatur.

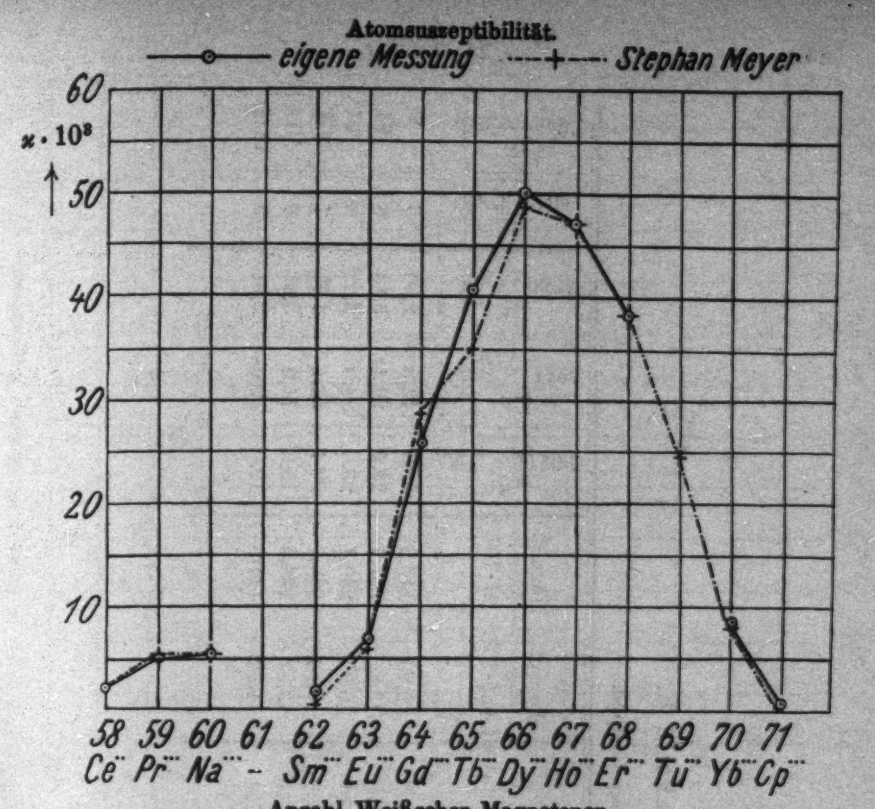
Die im Text in Klammern angeführten Nummern verweisen auf die Nummern dieses Verzeichnisses.

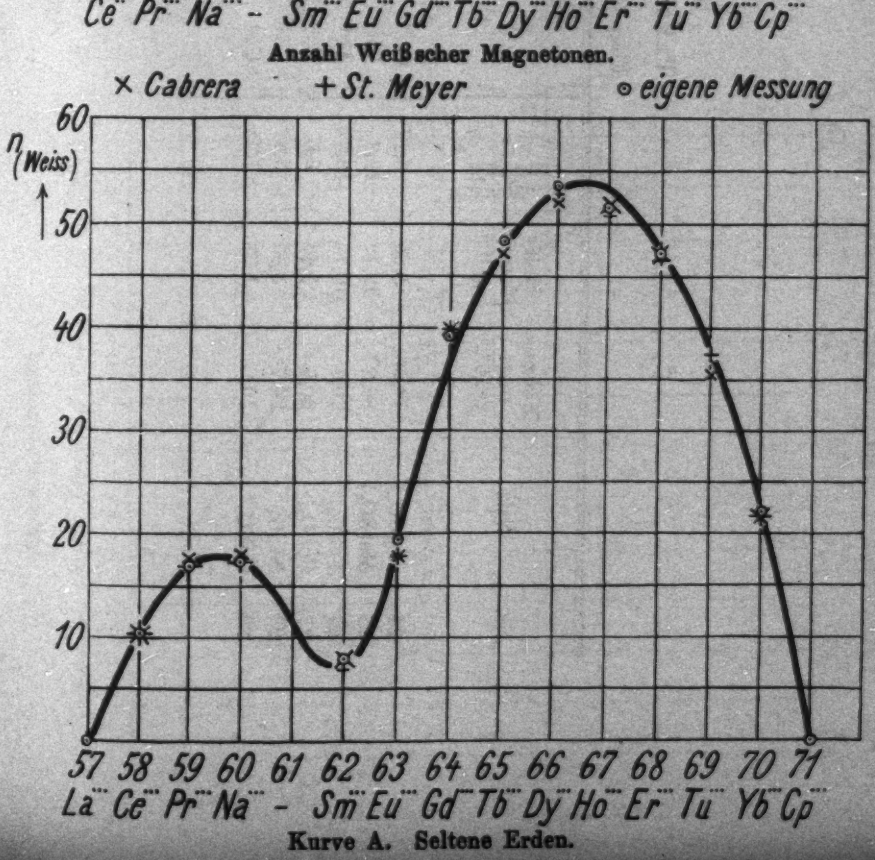
1. E. Bequerel, Ann. Chim. Phys. (3) 28. S. 290. 1850.
2. H. Du Bois u. O. Liebknecht, Ann. Phys. 6. S. 515. 1901.
3. B. Cabrera:
   a) Le journal de Phys. et le R. 4 Ser. T. III. S. 443.
   b) Journ. de Chimie Physique (Revue Magneto-Chimie).
   c) Trabajos del Lab. de Inv. Fisicas Nr. 1.
   d) ebenda Nr. 9.
   e) ebenda Nr. 33.
   f) ebenda Nr. 55.
   g) ebenda Nr. 43.
   h) ebenda Nr. 27.

Tabelle A.

Seltene Erden.

Nr.	Salz	Massen-susz. $\chi \cdot 10^6$	Mole-kularsusz. $\varkappa_m \cdot 10^3$	Suszept. d. Kations $\varkappa_K \cdot 10^3 = (\varkappa_m - \varkappa_a) 10^3$	Ion	Suszept. des Ions ($\cdot 10^3$)	Magn. Moment $M \cdot 10^3$	n_W $M_W = 1123{,}5$	n_W $M_W = 1126$	n_B $M_B = 5584$	Nr. d. Tabelle	Nr. d. Kurvenbl.
57	$La(NO_3)_3$	− 0,331	− 0,108	− 0,072	La^{+++}	− 0,072	—	—	—	—	1	I
58	$Ce(NO_3)_3$	5,691	1,855	1,891	Ce^{+++}	1,891	117,4	10,45	10,43	2,10	3	I
59	$Pr(NO_3)_3$	15,09	4,933	4,97	Pr^{+++}	4,97	190,4	16,95	16,91	3,41	1	I
60	$Nd(NO_3)_3$	15,28	5,050	5,08	Nd^{+++}	5,08	192,5	17,13	17,10	3,45	2	II
61	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
62	$Sm_2(SO_4)_3$	3,629	2,138	2,26	Sm^{+++}	1,13	90,79	8,08	8,06	1,63	4	IV
63	$Eu_2(SO_4)_3$	22,42	13,28	13,40	Eu^{+++}	6,70	211,1	19,68	19,64	3,96	4	IV
64	$Gd_2(SO_4)_3$	87,5	52,75	52,87	Ga^{+++}	26,4	439,1	39,08	39,00	7,86	3	III
65	$Tb_2(SO_4)_3$	134,1	81,34	81,46	Tb^{+++}	40,7	545,1	48,52	48,41	9,76	3	I
66	$Dy_2(SO_4)_3$	164,3	100,6	100,72	Dy^{+++}	50,4	606,1	53,95	53,83	10,85	3	III
67	$Ho_2(SO_4)_3$	153,3	94,30	94,42	Ho^{+++}	47,2	580,2	51,64	51,52	10,39	4	IV
68	$Er_2(SO_4)_3$	124,6	77,70	77,82	Er^{+++}	38,9	532,8	47,42	47,32	9,54	4	III
69	$Tu_2(SO_4)_3$	—	—	—	Tu^{+++}	—	—	—	—	—	—	—
70	$Yb_2(SO_4)_3$	27,05	17,18	17,30	Yb^{+++}	8,65	251,2	22,36	22,31	4,50	2	II
71	$Cp_2(SO_4)_3$	1,81	1,158	1,270	Cp^{+++}	0,640	68,33	6,08	6,07	1,22	2	II



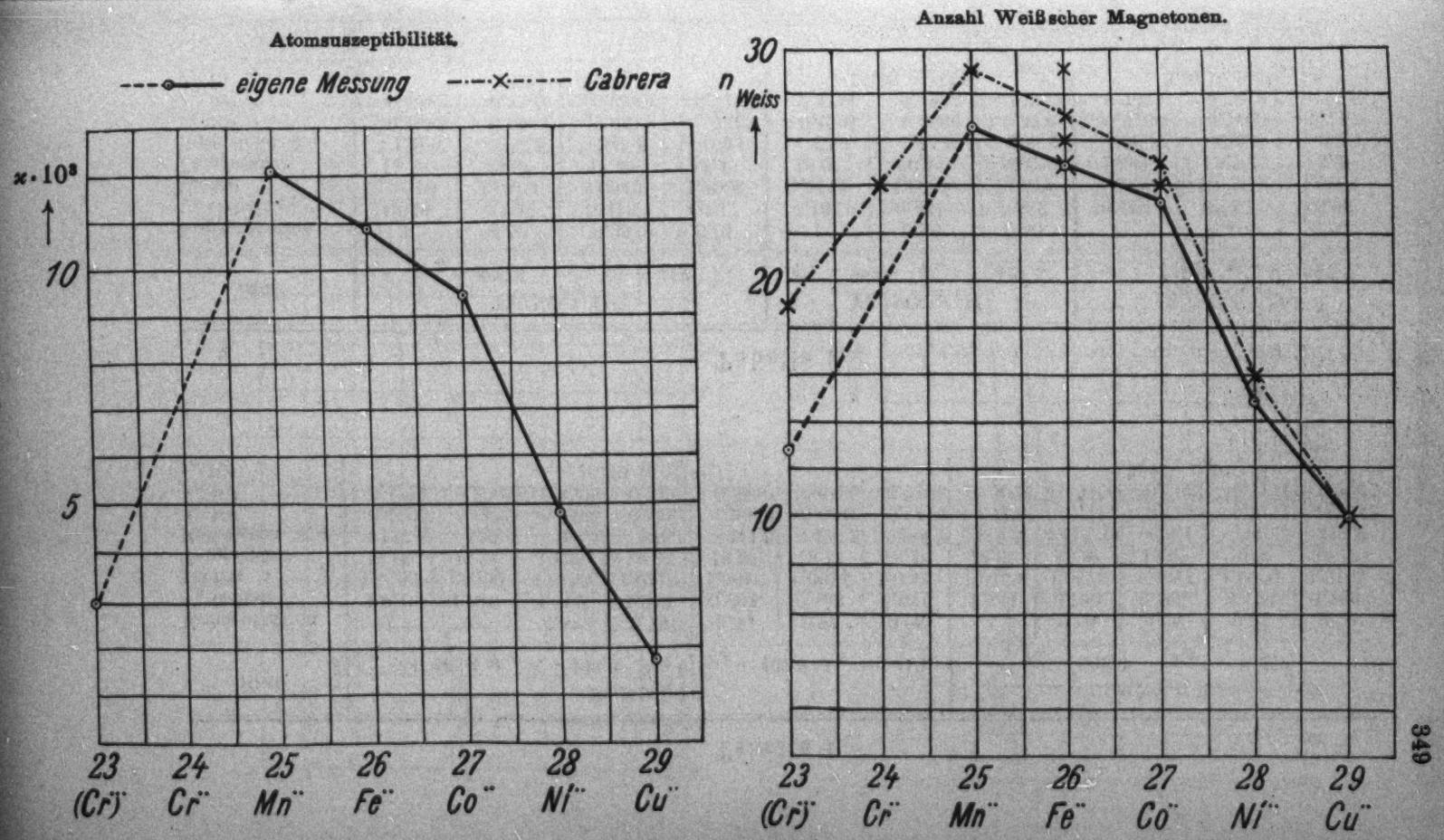


Kurve A. Seltene Erden.

Tabelle B.

Eisen-Gruppe.

Nr.	Salz	Massen-susz. $\chi \cdot 10^6$	Mole-kularsusz. $\varkappa_m \cdot 10^3$	Suszept. d. Kations $\varkappa_K \cdot 10^3 = (\varkappa_m - \varkappa_a) 10^3$	Ion	Suszept. des Ions ($\cdot 10^3$)	Magnet. Mom. $M \cdot 10^2$	n_W $M_W = 1123{,}5$	n_W $M_W = 1126$	n_B $M_B = 5584$	Nr. d. Tabelle	Nr. d. Kurvenbl.
24	$Cr_2(SO_4)_3$	14,36	5,65	5,77	Cr^{++}	2,89	145,2	12,9	12,9	2,60	5	V
25	$Mn(SO_4)$	80,2	12,1	12,2	Mn^{+}	12,2	297,7	26,5	26,4	5,33	6	VI
26	$FeSO_4$	70,7	10,7	10,8	Fe^{+}	10,8	280,4	25,0	24,9	5,02	6	VI
27	$CoSO_4$	60,9	9,44	9,5	Co^{+}	9,48	263,0	23,4	23,4	4,71	7	VII
28	$NiSO_4$	24,7	3,83	3,87	Ni^{+}	3,87	168,0	15,0	14,9	3,01	8	VII
29	$CuSO_4$	10,5	1,68	1,72	Cu^{+}	1,72	111,9	10,0	9,95	2,01	9	VIII



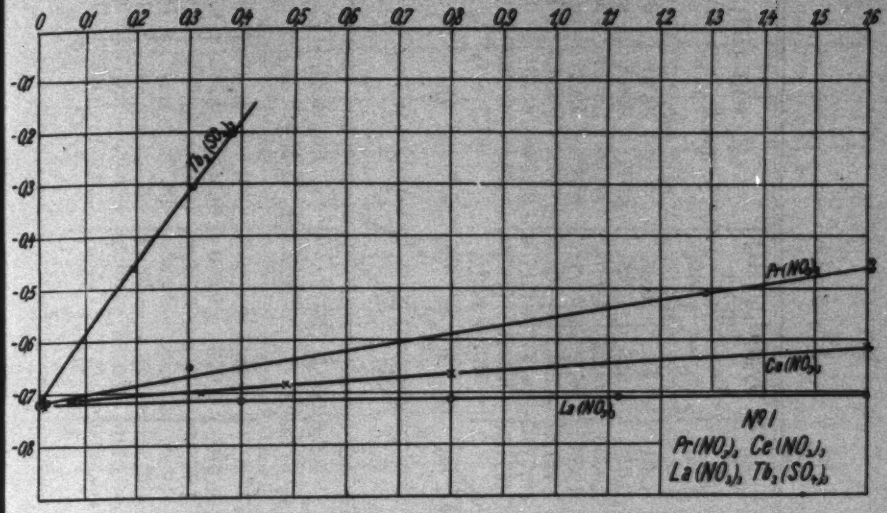
Kurve B. Eisengruppe.

Tabelle 1.

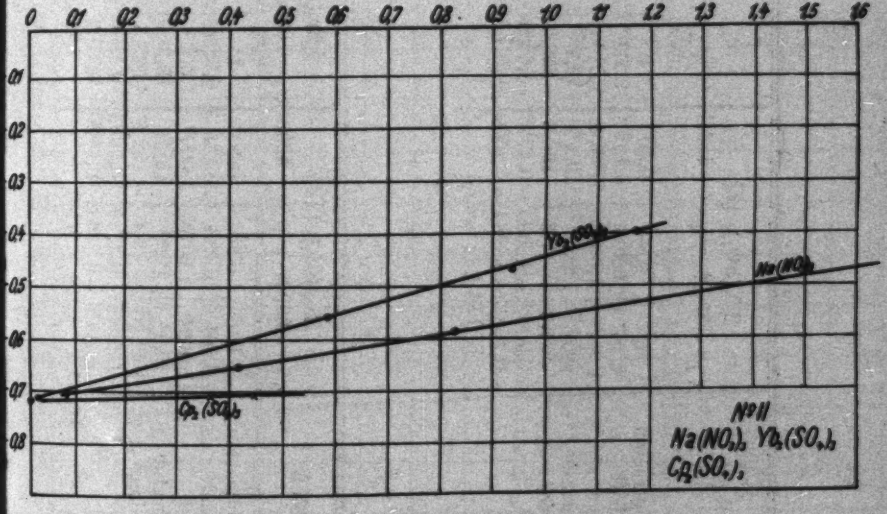
Stoff	$Pr(NO_3)_3$ [I] $\varphi_L = +468{,}4$ $\varphi_W = -498{,}3$ Für *) $\varphi_L = 402{,}8$ $\varphi_W = -418{,}1$							$La(NO_3)_3$ [I] $\varphi_L = 402{,}8$ $\varphi_W = -418{,}1$				
Konzentration	1	1*	0,8*	0,75	0,50	0,25	0,05	1	0,50	0,25	0,01	0,70
%-Gehalt	1,610	1,610	1,280	1,208	0,805	0,403	0,081	1,580	0,790	0,395	0,158	1,106
Dichte	1,0163	1,0162	1,0153	1,0113	1,0016	1,0034	1,0009	1,0159	1,0075	1,0037	1,0000	1,0108
Temperatur	18,2°	19,3°	19,3°	18,2°	18,0°	18,1°	18,2°	19,6°	19,6°	19,6°	19,6°	19,6°
Retorsions-$\sphericalangle\varphi$	−187,3	−136,6	−194,4	−276,5	−341,5	−426,5	−488,2	−411,5	−413,3	−413,1	−415,5	−411,2
$x_v \cdot 10^6$	−0,4800	−0,5159	−0,4595	−0,5485	−0,5985	−0,6442	−0,7113	−0,7135	−0,7152	−0,7150	−0,7171	−0,7132
$\chi_v \cdot 10^6$	−0,4729	−0,5080	−0,4508	−0,5426	−0,5940	−0,6420	−0,7106	−0,7025	−0,7100	−0,7147	−0,7171	−0,7027
$\chi_s \cdot 10^6$	$15{,}09 \pm 0{,}7\%$							$-0{,}331 \pm 0{,}5\%$				

Tabelle 2.

Stoff	$Nd(NO_3)_3$ [II] $\varphi_L = 402{,}8$ $\varphi_W = -418{,}1$				$Yb_2(SO_4)_3$ [II] $\varphi_L = 399{,}8$ $\varphi_W = -421{,}5$			$Cr_2(SO_4)_3$]II] $\varphi_L = 395{,}3$ $\varphi_W = -437{,}2$		
Konzentration	1	0,50	0,25	0,01	1	0,80	0,50	1	0,80	0,50
%-Gehalt	1,658	0,830	0,415	0,017	1,164	0,931	0,582	0,446	0,356	0,068
Dichte	1,0216	1,0104	1,0049	1,0000	1,0114	1,0089	1,0074	1,0038	1,0031	1,0004
Temperatur	18,8°	18,8°	18,4°	18,7°	19,9°	20,1°	19,8°	18,4°	18,4°	18,3°
Retorsions-$\sphericalangle\varphi$	−130,0	−276,4	−343,0	−409,0	− 91,1	−164,6	−265,8	−426,9	−426,9	−433,1
$x_v \cdot 10^6$	−0,4585	−0,5911	−0,6515	−0,7103	−0,4201	−0,4866	−0,5782	−0,7100	−0,7100	−0,7153
$\chi_v \cdot 10^6$	−0,4488	−0,5851	−0,6482	−0,7103	−0,4154	−0,4834	−0,5739	−0,7073	−0,7078	−0,7126
$\chi_s \cdot 10^6$	$15{,}28 \pm 0{,}6\%$				$27{,}05 \pm 0{,}8\%$			$1{,}81 \pm 0{,}5\%$		



Kurve I.



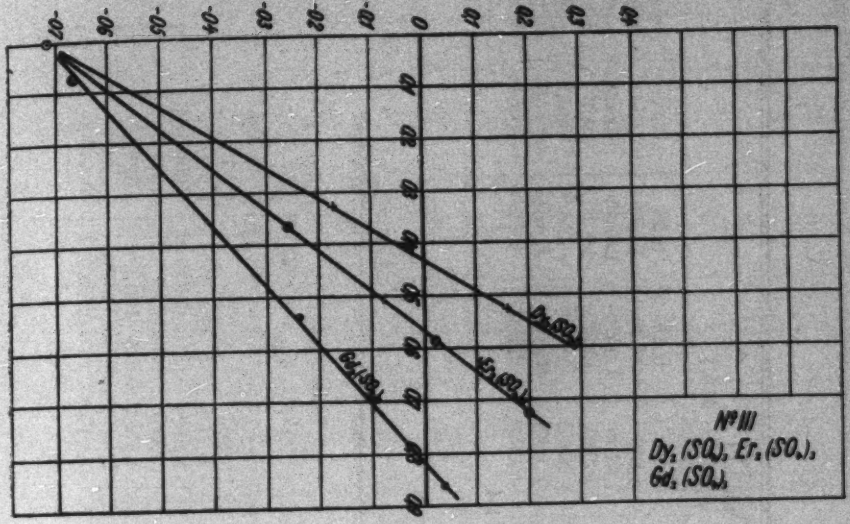
Kurve II.

Tabelle 3.

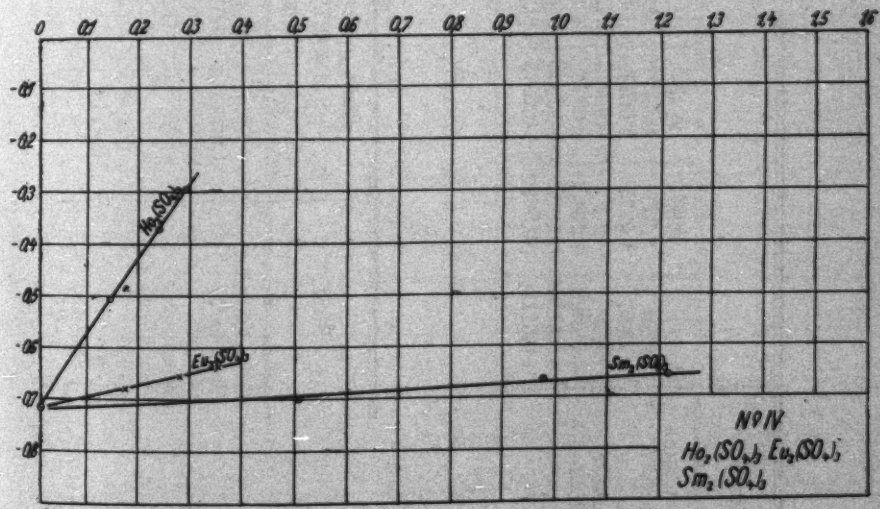
Stoff	$Tb_2(SO_4)_3$ [I] $\varphi_L = 396{,}2$ $\varphi_W = -424{,}1$			$Ce(NO_3)_3$ [I] $\varphi_L = 402{,}8$ $\varphi_W = -478{,}1$				$Dy_2(SO_4)_3$ [III] $\varphi_L = 391{,}3$ $\varphi_W = -440{,}2$		$Gd_2(SO_4)_3$ [III] $\varphi_L = 396{,}3$ $\varphi_W = -422{,}3$		
Konzentration	1	0,80	0,50	1	0,50	0,30	0,01	1	0,63	1	0,80	0,50
%-Gehalt	0,387	0,305	0,191	3,215	1,608	0,965	0,032	0,525	0,328	1,077	0,862	0,698
Dichte	1,0027	1,0020	1,0014	1,0148	1,0071	1,0049	1,0000	1,0051	1,0015	1,0116	1,0084	1,0050
Temperatur	19,5°	19,2°	19,2°	19,7°	19,5°	19,6°	19,7°	18,3°	18,3°	19,0°	19,2°	19,0°
Retorsions-$\sphericalangle\ \varphi$	+127,3	+17,6	−150,9	−292,2	−340,2	−362,5	−411,2	+540,7	+164,3	+617,4	+406,5	+110,9
$x_v \cdot 10^6$	−0,2007	−0,2990	−0,4507	−0,6254	−0,6691	−0,6892	−0,7132	+0,1575	−0,1754	+0,2346	+0,331	−0,2352
$\chi_v \cdot 10^6$	−0,2001	−0,2984	−0,4500	−0,6166	−0,6645	−0,6865	−0,7132	+0,1567	−0,1751	+0,2320	+0,0328	−0,2340
$\chi_s \cdot 10^6$	134,1 ± 0,4%			5,69 ± 0,7%				164,3 ± 0,9%		87,5 ± 0,7%		

Tabelle 4.

Stoff	$Ho_2(SO_4)_3$ [IV] $\varphi_L = 399{,}8$ $\varphi_W = -425{,}9$			$Er_2(SO_4)_3$ [III] $\varphi_L = 399{,}8$ $\varphi_W = -425{,}8$			$Sm_2(SO_4)_3$ [IV] $\varphi_L = 396{,}3$ $\varphi_W = -423{,}4$			$Eu_2(SO_4)_3$ [IV] $\varphi_L = 396{,}3$ $\varphi_W = -423{,}4$		
Konzentration	1	0,80	0,50	1	0,80	0,50	1	0,80	0,50	1	0,80	0,50
%-Gehalt	0,291	0,233	0,145	0,725	0,580	0,363	1,219	0,975	0,609	0,352	0,282	0,176
Dichte	1,0021	1,0015	1,0007	1,0068	1,0052	1,0030	1,0119	1,0116	1,0056	1,0117	1,0023	1,0014
Temperatur	19,8°	19,2°	19,2°	19,3°	19,3°	19,1°	19,8°	19,8°	19,8°	18,7°	18,7°	18,5°
Retorsions-$\sphericalangle\ \varphi$	+42,66	− 43,4	− 192,8	+529,5	+338,6	+62,07	−373,5	−378,4	−399,6	−353,6	−366,7	−390,7
$x_v \cdot 10^6$	−0,2975	−0,3749	−0,5093	+0,1806	+0,0012	−0,2801	−0,6740	−0,6784	−0,6926	−0,6459	−0,6578	−0,6794
$\chi_v \cdot 10^6$	−0,2968	−0,3743	−0,5090	+0,1797	+0,0012	−0,2792	−0,6660	−0,6707	−0,6954	−0,6383	−0,6563	−0,6785
$\chi_s \cdot 10^6$	153,3 ± 0,5%			124,6 ± 0,3%			3,63 ± 0,5%			22,42 ± 0,6%		



Kurve III.



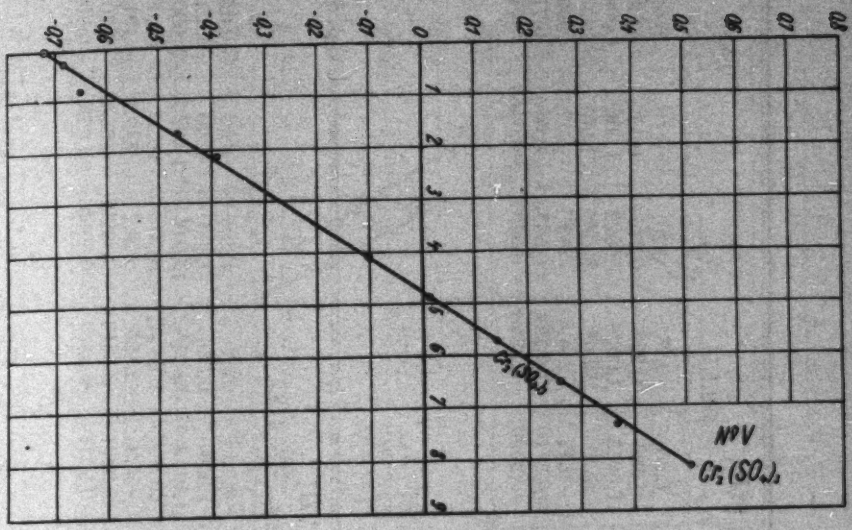
Kurve IV.

Tabelle 5.

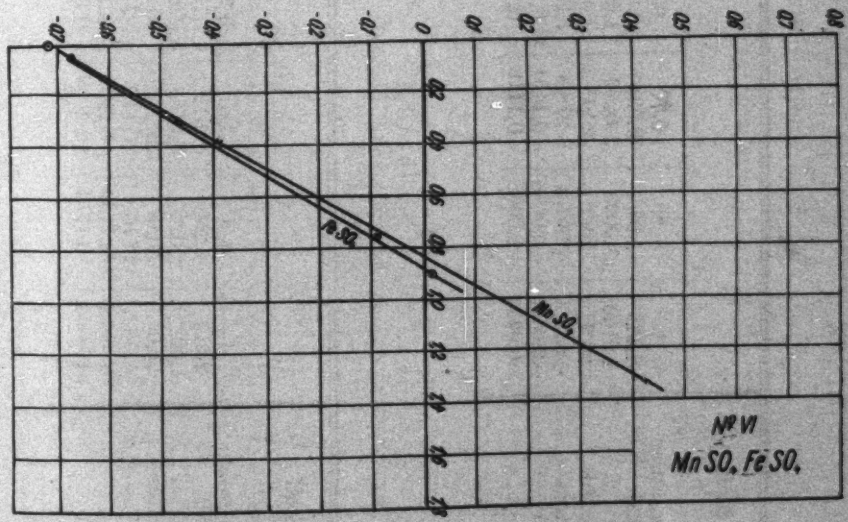
Stoff	$Cr_2(SO_4)_3$ [V] $\varphi_L = 402{,}8$ $\varphi_W = -418{,}1$									
Konzentration	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,25	0,20	0,10	0,02
%-Gehalt	8,141	7,327	6,513	5,698	4,885	4,071	2,035	1,628	0,814	0,163
Dichte	1,0307	1,0273	1,0244	1,0212	1,0179	1,0149	1,0070	1,0055	1,0009	1,0000
Temperatur	20,1°	19,6°	19,2°	19,2°	19,0°	19,0°	19,0°	19,2°	19,5°	19,2°
Retorsions-$\sphericalangle\ \varphi$	+2838,6	+294,7	+667,2	+536,0	+394,3	+268,2	−67,0	−136,9	−346,8	−387,4
$x_v \cdot 10^6$	+0,5150	+0,3791	+0,2635	+0,0166	+0,1447	−0,0979	−0,3935	−0,4648	−0,6550	−0,6918
$\chi_v \cdot 10^6$	+0,5113	+0,3690	+0,2573	+0,0163	+0,1417	−0,0938	−0,3908	−0,4622	−0,6544	−0,6918
$\chi_s \cdot 10^6$	14,4									

Tabelle 6.

Stoff	$MnSO_4$ [VI] $\varphi_L = 402{,}75$ $\varphi_W = -418{,}5$		$FeSO_4$ [VI] $\varphi_L = 399{,}7$ $\varphi_W = -431{,}7$			
Konzentration	1	0,325	1	0,84	0,33	0,03
%-Gehalt	1,326	0,295	0,903	0,753	0,301	0,030
Dichte	1,0105	1,0019	1,0130	1,0109	1,0038	1,0001
Temperatur	18,2°	18,5°	19,0°	19,0°	19,0°	19,0°
Retorsions-$\sphericalangle\ \varphi$	+840	−137,8	+392,3	+258,5	−149,7	−398,1
$x_v \cdot 10^6$	+0,4192	−0,4654	+0,0173	+0,0915	−0,4671	−0,6810
$\chi_v \cdot 10^6$	+0,4149	−0,4645	+0,0170	+0,0905	−0,4654	−0,6810
$\chi_s \cdot 10^6$	80,2		70,7			



Kurve V.



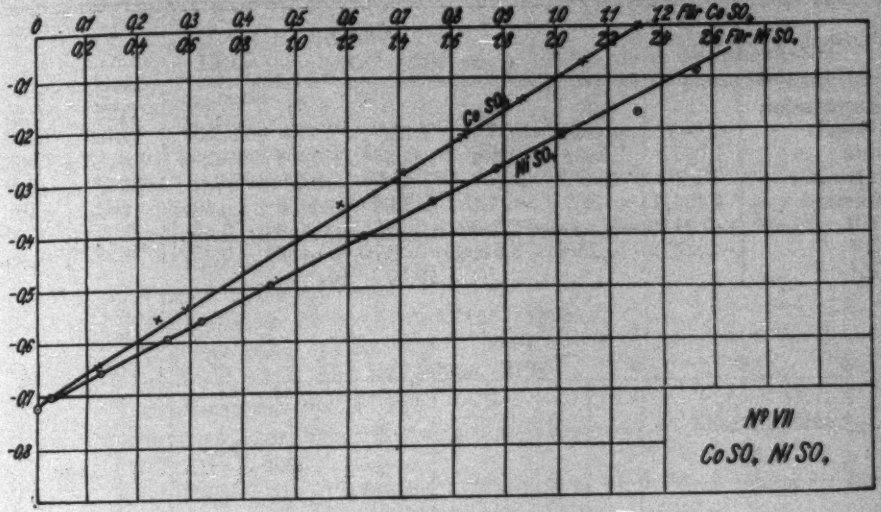
Kurve VI.

Tabelle 7.

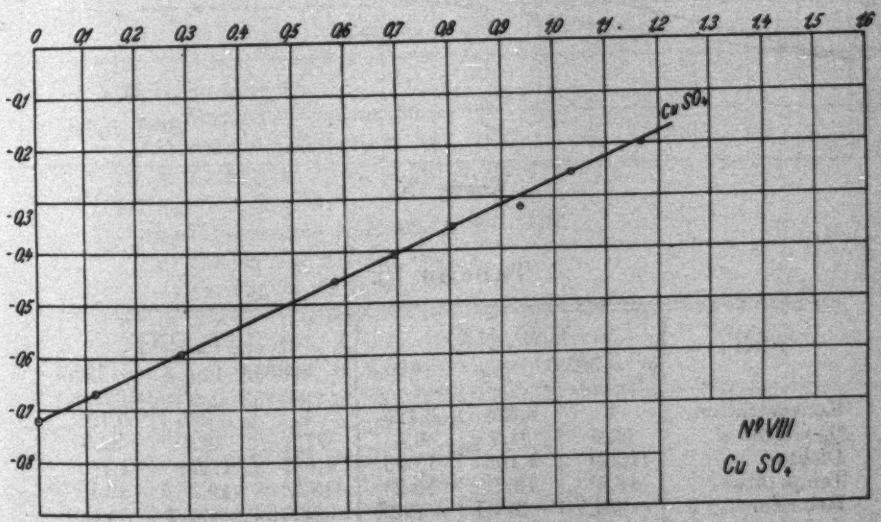
Stoff	$CoSO_4$ [VII] $\varphi_L = 402{,}8 \quad \varphi_W = -418{,}1$									
Konzentration	1	0,80	0,70	0,60	0,60	0,50	0,25	0,20	0,10	0,02
%-Gehalt	1,172	1,055	0,938	0,820	0,703	0,586	0,293	0,234	0,117	0,023
Dichte	1,0108	1,0093	1,0086	1,0075	1,0063	1,0055	1,0026	1,0022	1,0008	1,0000
Temperatur	20,2°	19,8°	20,1°	20,0°	19,8°	19,8°	19,6°	19,6°	19,6°	19,5°
Retorsions-$\sphericalangle\,\varphi$	+372,7	+297,8	+218,3	+137,7	+64,6	−0,17	−214,8	−243,1	−337,5	−395,6
$x_o \cdot 10^6$	−0,0033	−0,0696	−0,1431	−0,2161	−0,2823	−0,3410	−0,5354	−0,5610	−0,6465	−0,7148
$\chi_o \cdot 10^6$	−0,0032	−0,0696	−0,1419	−0,2145	−0,2805	−0,3390	−0,5340	−0,5597	−0,6456	−0,7148
$\chi_s \cdot 10^6$	60,8									

Tabelle 8.

Stoff	$NiSO_4$ [VII] $\varphi_L = 402{,}8 \quad \varphi_W = -418{,}1$									
Konzentration	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,25	0,20	0,10	0,02
%-Gehalt	2,513	2,262	2,010	1,759	1,507	1,256	0,628	0,503	0,251	0,050
Dichte	1,0227	1,0205	1,0167	1,0158	1,0137	1,0113	1,0058	1,0046	1,0025	1,0004
Temperatur	20,0°	20,0°	20,0°	20,1°	20,3°	20,3°	20,3°	20,3°	20,2°	20,0°
Retorsions-$\sphericalangle\,\varphi$	+278,5	+210,4	+144,1	+71,4	+4,7	−65,3	−244,7	−279,7	−349,2	−401,5
$x_o \cdot 10^6$	−0,0884	−0,1749	−0,2098	−0,2755	−0,3364	−0,3991	−0,5613	−0,5929	−0,6557	−0,7031
$\chi_o \cdot 10^6$	−0,0864	−0,1714	−0,2068	−0,2713	−0,3318	−0,3531	−0,5577	−0,5900	−0,6539	−0,7006
$\chi_s \cdot 10^6$	24,7									



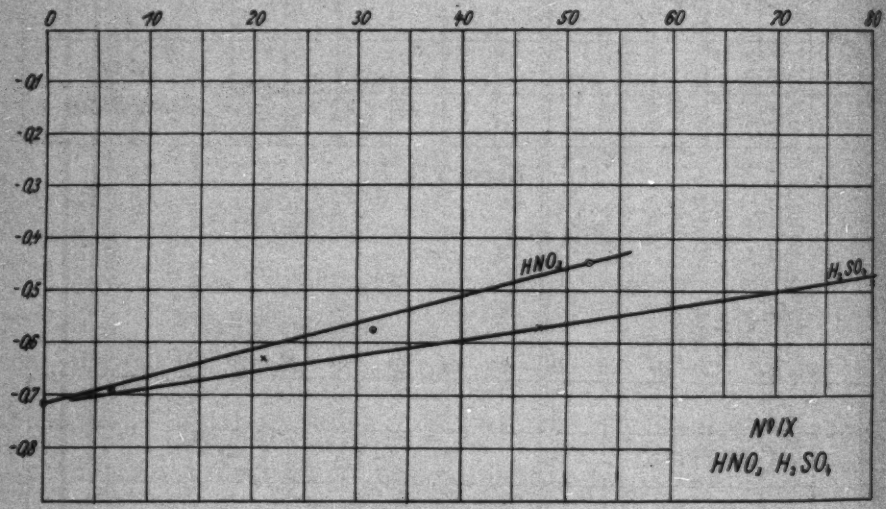
Kurve VII.



Kurve VIII.

Tabelle 9.

Stoff	$CuSO_4$ $\varphi_L = 402{,}8$ $\varphi_W = -418{,}1$							
Konzentration	1	0,90	0,80	0,70	0,60	0,50	0,25	0,10
%-Gehalt	4,647	4,182	3,718	3,253	2,788	2,324	1,162	0,465
Dichte	1,0512	1,0456	1,0406	1,0354	1,0304	1,0202	1,0125	1,0050
Temperatur	20,2°	20,2°	20,0°	19,8°	19,8°	19,8°	19,5°	19,5°
Retorsions-$\sphericalangle\varphi$	+134,3	+79,7	−11,6	−26,4	−86,0	−140,5	−280,5	−361,7
$x_v \cdot 10^6$	−0,2115	−0,2686	−0,3619	−0,3265	−0,4187	−0,4681	−0,5949	−0,668
$\chi_v \cdot 10^6$	−0,2012	−0,2566	−0,3200	−0,3479	−0,4064	−0,4521	−0,5875	−0,665
$\chi_s \cdot 10^6$	$10{,}50 \pm 0{,}4\%$							



Kurve IX.

Tabelle 10.

Stoff	HNO_3 [IX] $\varphi_L = 393{,}0$ $\varphi_W = -430{,}3$			H_2SO_4 [IX] $\varphi_L = 393{,}0$ $\varphi_W = -430{,}3$		
Konzentration	1	0,625	0,125	1	0,625	0,125
%-Gehalt	52,0	31,7	6,5	77,0	48,0	22,0
Dichte	1,321	1,195	1,035	1,687	1,374	1,160
Temperatur	18,5°	18,2°	18,2°	19,3°	19,3°	19,1°
Retorsions-$\sphericalangle\varphi$	−354,7	−391,1	−422,3	−527,1	−492,3	−434,6
$x_v \cdot 10^6$	−0,6507	−0,6836	−0,7117	−0,8063	−0,7749	−0,7228
$\chi_v \cdot 10^6$	−0,4924	−0,5719	−0,6876	−0,4779	−0,5640	−0,6231
$\chi_s \cdot 10^6$	$-0{,}189 \pm 1{,}1\%$			$-0{,}412 \pm 1{,}5\%$		

i) C. & E. Moles, La Magnetoquimica del sulfato ferrico y la Teoria de los Magnetons.
k) C. & E. Moles, La Magnetoquimica de los compuestos de niquel y la T. d. l. M.
l) C. Guzman, Instalacion para la medida de la susceptibilidad magnetica por el metodo de Quincke. Annales de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica.
m) La constante de la ley de Curie. T. XXII. S. 463.
n) Los magnetones de Weiss y de Bohr y la constitucion del atomo. T. XXI. S. 505.
o) Variacion de la constante diamagnetica del agua con la temperatura. T. XXII. S. 160.

4. Curie u. Cheneveau:
a) Journ. de Phys. (4) **2.** S. 796. 1903.
b) Phys. Mag. (6) **20.** S. 357. 1910.
c) Proc. Phys. Soc. **22.** S. 343. 1910.
d) Electrician **65.** S. 1019. 1910.

5. A. Duperier, Ann. de la Sociedad Espanola de Fisica y Quimica. T. XXII. S. 383.

6. G. Falkenberg, Zeitschr. f. Phys. **5** u. **6.** S. 70. 1921.

7. W. Finke, Ann. Phys. **31.** S. 149. 1910.

8. Gerlach, Physik. Ztschr. **24.** S. 275. 1923.

9. A. Heydwiller:
a) Ann. d. Phys. **12.** S. 608. 1903.
b) Boltzmann-Festschrift. S. 4. 1903.

10. K. Hondu u. Okubo,
a) Science reports of the Tohoku imp. Univ. **7.** S. 141. 1918.
b) Chem. Zentralblatt **1.** S. 882. 1921.

11. G. Joos, Ztschr. f. Phys. **19.** S. 347. 1923.

12. Königsberger:
a) Wiedemanns Ann. **66.** S. 698. 1898.
b) Ann. d. Phys. **6.** S. 515. 1901.

13. M. G. Meslin C. R. S. 237 u. ff. 1905.

14. Stefan Meyer:
a) Wiedemanns Ann. **63.** S. 89. 1897.
b) ebenda **69.** S. 255. 1899.
c) ebenda **68.** S. 329. 1899.
d) Wiener Sitzungsber. **106.** S. 594. 1897.
e) ebenda **106.** S. 623. 1897.
f) ebenda **107.** S. 5. 1898.
g) ebenda **108.** S. 26. 1899.
h) ebenda **109.** S. 400. 1900.
i) ebenda **113.** S. 1007. 1904.
k) Ann. d. Phys. **1.** S. 664. 1900.
l) Physik. Ztschr. Heft 1. S. 51. 1925.
m) Mitt. aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 171.

15. Pascal, Ann. d. Phys. (8) S. 195. 1910.

16. A. Picard u. A. Devaud, C.R. **1.** S. 594. 1913.
17. G. Quinke, Wiedemanns Ann. **24.** S. 347. 1885.
18. A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien". S. 637 u. ff. 1924.
19. J. S. Townsend:
a) Phil. Trans. **187.** S. 533. 1896.
b) Proc. Roy. Soc. **60.** S. 186. 1897.
20. M. P. Vaillant, C. R. **140.** S. 1633. 1905.
21. M. Voigt u. S. Kinoshita, Ann. d. Phys. **24.** S. 492 u. 501. 1907.
22. H. H. Weber:
a) Jahrb. d. Radioakt. **12.** S. 74. 1915.
b) Ann. d. Phys. (4) **62.** S. 666. 1920.
23. P. Weiss:
a) Le Journ. de Phys. et la Rad. 4. Ser. **5.** S. 129.
b) Verh. d. d. Phys. Ges. S. 718. 1911.
c) Phys. Ber. Heft 2. S. 118. 1925.
24. Verschiedene Verfasser: Bulletin of the National Research Council (Theories of Magnetism).

(Eingegangen 23. Januar 1926.)

3. *Quantisierung als Eigenwertproblem;* *von E. Schrödinger.*

(Erste Mitteilung.)

§ 1. In dieser Mitteilung möchte ich zunächst an dem einfachsten Fall des (nichtrelativistischen und ungestörten) Wasserstoffatoms zeigen, daß die übliche Quantisierungsvorschrift sich durch eine andere Forderung ersetzen läßt, in der kein Wort von „ganzen Zahlen" mehr vorkommt. Vielmehr ergibt sich die Ganzzahligkeit auf dieselbe natürliche Art, wie etwa die Ganzzahligkeit der *Knotenzahl* einer schwingenden Saite. Die neue Auffassung ist verallgemeinerungsfähig und rührt, wie ich glaube, sehr tief an das wahre Wesen der Quantenvorschriften.

Die übliche Form der letzteren knüpft an die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung an:

$$H\left(q, \frac{\partial S}{\partial q}\right) = E \,. \tag{1}$$

Es wird von dieser Gleichung eine Lösung gesucht, welche sich darstellt als *Summe* von Funktionen je einer einzigen der unabhängigen Variablen q.

Wir führen nun für S eine neue unbekannte ψ ein derart, daß ψ als ein *Produkt* von eingriffigen Funktionen der einzelnen Koordinaten erscheinen würde. D. h. wir setzen

$$S = K \lg \psi \,. \tag{2}$$

Die Konstante K muß aus dimensionellen Gründen eingeführt werden, sie hat die Dimension einer *Wirkung*. Damit erhält man

$$H\left(q, \frac{K}{\psi}\frac{\partial \psi}{\partial q}\right) = E \,. \tag{1'}$$

Wir suchen nun *nicht* eine Lösung der Gleichung (1'), sondern wir stellen folgende Forderung. Gleichung (1') läßt sich bei Vernachlässigung der Massenveränderlichkeit stets, bei Berücksichtigung derselben wenigstens dann, wenn es sich um das *Ein*elektronenproblem handelt, auf die Gestalt bringen: quadratische

Form von ψ und seinen ersten Ableitungen $= 0$. Wir suchen solche reelle im ganzen Konfigurationenraum eindeutige endliche und zweimal stetig differenzierbare Funktionen ψ, welche das über den ganzen Konfigurationenraum erstreckte Integral der eben genannten quadratischen Form[1]) zu einem *Extremum* machen. *Durch dieses Variationsproblem ersetzen wir die Quantenbedingungen.*

Wir werden für H zunächst die Hamiltonsche Funktion der Keplerbewegung nehmen und zeigen, daß die aufgestellte Forderung für *alle positiven*, aber nur für eine *diskrete Schar von negativen* E-Werten erfüllbar ist. D. h. das genannte Variationsproblem hat ein diskretes und ein kontinuierliches Eigenwertspektrum. Das diskrete Spektrum entspricht den Balmerschen Termen, das kontinuierliche den Energien der Hyperbelbahnen. Damit numerische Übereinstimmung bestehe, muß K den Wert $h/2\pi$ erhalten.

Da für die Aufstellung der Variationsgleichungen die Koordinatenwahl belanglos ist, wählen wir rechtwinkelige kartesische. Dann lautet (1′) in unserem Fall (e, m sind Ladung und Masse des Elektrons):

$$(1'') \qquad \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi^2 = 0 \,.$$

$$r = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2} \,.$$

Und unser Variationsproblem lautet

$$(3) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \delta J = \delta \iiint dx\,dy\,dz \left[\left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)^2 - \right. \\ \qquad \left. - \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi^2\right] = 0 \,, \end{array} \right.$$

das Integral erstreckt über den ganzen Raum. Man findet daraus in gewohnter Weise

$$(4) \qquad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{2}\delta J = \int df\,\delta\psi\,\frac{\partial\psi}{\partial n} - \iiint dx\,dy\,dz\,\delta\psi\left[\Delta\psi + \right. \\ \qquad \left. + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi\right] = 0 \,. \end{array} \right.$$

Es muß also erstens

$$(5) \qquad \Delta\psi + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)\psi = 0$$

1) Es entgeht mir nicht, daß diese Formulierung nicht ganz eindeutig ist.

und zweitens muß das über die unendlich ferne geschlossene Oberfläche zu erstreckende Integral

$$(6) \qquad \int df\, \delta\psi \frac{\partial \psi}{\partial n} = 0 \ .$$

(Es wird sich herausstellen, daß wir wegen dieser letzteren Forderung unser Variationsproblem noch durch eine Forderung über das Verhalten von $\delta\psi$ im Unendlichen zu ergänzen haben, damit auch das oben behauptete *kontinuierliche* Eigenwertspektrum wirklich existiere. Doch davon später.)

Die Lösung von (5) läßt sich (*zum Beispiel*) in räumlichen Polarkoordinaten r, ϑ, φ bewerkstelligen, indem man ψ als *Produkt* je einer Funktion von r, von ϑ, von φ ansetzt. Die Methode ist sattsam bekannt. Für die Abhängigkeit von den Polarwinkeln ergibt sich eine *Kugelflächenfunktion* für die Abhängigkeit von r — die Funktion wollen wir χ nennen — erhält man leicht die Differentialgleichung:

$$(7) \qquad \frac{d^2\chi}{dr^2} + \frac{2}{r}\frac{d\chi}{dr} + \left(\frac{2mE}{K^2} + \frac{2me^2}{K^2 r} - \frac{n(n+1)}{r^2}\right)\chi = 0 \ .$$
$$n = 0,\ 1,\ 2,\ 3 \ldots .$$

Die Beschränkung von n auf ganze Zahlen ist bekanntlich *notwendig*, damit die Abhängigkeit von den Polarwinkeln *eindeutig* werde. — Wir benötigen Lösungen von (7), die für alle nichtnegativen reellen r-Werte endlich bleiben. Nun hat[1]) die Gleichung (7) in der komplexen r-Ebene *zwei* Singularitäten, bei $r = 0$ und $r = \infty$, von denen die zweite eine „Stelle der Unbestimmtheit" (wesentlich singuläre Stelle) *aller* Integrale ist, die erste hingegen nicht (für kein Integral). Diese beiden Singularitäten bilden gerade die *Randpunkte unseres reellen Intervalls*. In einem solchen Falle weiß man nun, daß die Forderung des *Endlichbleibens* in den Randpunkten für die Funktion χ einer *Randbedingung* gleichkommt. Die Gleichung hat *im allgemeinen* überhaupt kein Integral, das in *beiden* Randpunkten endlich bleibt, sondern ein solches Integral existiert

1) Für die Anleitung zur Behandlung der Gleichung (7) bin ich Hermann Weyl zu größtem Dank verpflichtet. Ich verweise für die im folgenden nicht bewiesenen Behauptungen auf L. Schlesinger, Differentialgleichungen (Sammlung Schubert Nr. 13, Göschen 1900, besonders Kap. 3 und 5.)

nur für gewisse ausgezeichnete Werte der in der Gleichung auftretenden Konstanten. Diese ausgezeichneten Werte gilt es zu bestimmen.

Der eben hervorgehobene Sachverhalt ist der *springende Punkt* in der ganzen Untersuchung.

Wir betrachten zunächst die singuläre Stelle $r = 0$. Die sogenannte *determinierende Fundamentalgleichung*, welche das Verhalten der Integrale an dieser Stelle bestimmt, ist

$$\varrho(\varrho - 1) + 2\varrho - n(n+1) = 0 \tag{8}$$

mit den Wurzeln

$$\varrho_1 = n, \quad \varrho_2 = -(n+1)\,. \tag{8'}$$

Die beiden kanonischen Integrale an dieser Stelle gehören also zu den Exponenten n und $-(n+1)$. Von ihnen ist, da n nicht negativ ist, nur das erste für uns brauchbar. Es wird, da es zu dem *größeren* Exponenten gehört, durch eine gewöhnliche Potenzreihe dargestellt, die mit r^n beginnt. (Das andere Integral, das uns nicht interessiert, kann, wegen der ganzzahligen Differenz zwischen den Exponenten, einen Logarithmus enthalten.) Da der nächste singuläre Punkt erst im Unendlichen liegt, konvergiert die genannte Potenzreihe beständig und stellt eine *Ganze Transzendente* dar. Wir stellen also fest:

Die gesuchte Lösung ist eine (bis auf einen belanglosen konstanten Faktor) eindeutig bestimmte Ganze Transzendente, die bei $r = 0$ zum Exponenten n gehört.

Es handelt sich jetzt darum, das Verhalten dieser Funktion im *Unendlichen* der positiven reellen Achse zu untersuchen. Dazu vereinfachen wir die Gleichung (7) durch die Substitution

$$\chi = r^\alpha U\,, \tag{9}$$

worin α so gewählt wird, daß das Glied mit $1/r^2$ fortfällt. Dazu muß α einen der beiden Werte n, $-(n+1)$ erhalten, wie man leicht nachrechnet. Gleichung (7) nimmt dann die Form an:

$$\frac{d^2U}{dr^2} + \frac{2(\alpha+1)}{r}\frac{dU}{dr} + \frac{2m}{K^2}\left(E + \frac{e^2}{r}\right)U = 0\,. \tag{7'}$$

Ihre Integrale gehören bei $r = 0$ zu den Exponenten 0 und $-2\alpha - 1$. Für den ersten α-Wert, $\alpha = n$, ist das *erste*, für

den zweiten α-Wert, $\alpha = -(n+1)$, ist das *zweite* dieser Integrale eine Ganze Transzendente und führt nach (9) auf die *gesuchte* Lösung, die ja eindeutig ist. Wir verlieren also nichts, wenn wir uns auf *einen* der beiden α-Werte beschränken. Wir wählen

$$\alpha = n \,. \tag{10}$$

Unsere Lösung U gehört dann also bei $r = 0$ zum Exponenten 0. Gleichung (7') bezeichnen die Mathematiker als Laplacesche Gleichung. Der allgemeine Typus ist

$$U'' + \left(\delta_0 + \frac{\delta_1}{r}\right) U' + \left(\varepsilon_0 + \frac{\varepsilon_1}{r}\right) U = 0 \,. \tag{7''}$$

Bei uns haben die Konstanten die Werte

$$\delta_0 = 0, \quad \delta_1 = 2(\alpha+1), \quad \varepsilon_0 = \frac{2mE}{K^2}, \quad \varepsilon_1 = \frac{2me^2}{K^2} \,. \tag{11}$$

Dieser Gleichungstypus ist aus *dem* Grunde verhältnismäßig einfach zu behandeln, weil die sogenannte Laplacesche Transformation, die im allgemeinen *wieder* eine Gleichung *zweiter* Ordnung ergibt, *hier* auf die *erste* Ordnung führt, die durch Quadraturen lösbar ist. Dies gestattet eine Darstellung der Lösungen von (7'') selbst durch Integrale im Komplexen. Ich führe hier nur das Endergebnis an.[1]) Das Integral

$$U = \int_L e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1 - 1} (z - c_2)^{\alpha_2 - 1} \, dz \tag{12}$$

ist eine Lösung von (7'') für einen Integrationsweg L, für den

$$\int_L \frac{d}{dz} \left[e^{zr} (z - c_1)^{\alpha_1} (z - c_2)^{\alpha_2} \right] dz = 0 \,. \tag{13}$$

Die Konstanten c_1, c_2, α_1, α_2 haben folgende Werte. c_1 und c_2 sind die Wurzeln der quadratischen Gleichung

$$z^2 + \delta_0 z + \varepsilon_0 = 0 \tag{14}$$

und

$$\alpha_1 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_1}{c_1 - c_2}, \quad \alpha_2 = \frac{\varepsilon_1 + \delta_1 c_2}{c_2 - c_1} \,. \tag{14'}$$

---

1) Vgl. L. Schlesinger, a. a. O. Die Theorie verdankt man H. Poincaré und J. Horn.

Im Falle der Gleichung (7') wird also nach (11) und (10)

$$(14'') \quad \begin{cases} c_1 = +\sqrt{\frac{-2mE}{K^2}}, \quad c_2 = -\sqrt{\frac{-2mE}{K^2}}\ ; \\ \alpha_1 = \frac{me^2}{K\sqrt[+]{-2mE}} + n + 1, \quad \alpha_2 = -\frac{me^2}{K\sqrt[+]{-2mE}} + n + 1. \end{cases}$$

Die Integraldarstellung (12) gestattet nicht nur, das asymptotische Verhalten der Gesamtheit von Lösungen, wenn r in bestimmter Weise ins Unendliche geht, zu überblicken, sondern auch, dieses Verhalten für eine *bestimmte* Lösung anzugeben, was immer viel schwieriger ist.

Wir wollen nun zunächst den Fall, daß α_1 und α_2 reelle ganze Zahlen sind, *ausschließen*. Der Fall tritt, wenn er eintritt, stets für beide Größen gleichzeitig ein und zwar dann und nur dann, wenn

$$(15) \qquad \frac{me^2}{K\sqrt[+]{-2mE}} = \text{reelle ganze Zahl}\ .$$

Wir nehmen also jetzt an, daß (15) nicht erfüllt ist.

Das Verhalten der Gesamtheit von Lösungen für eine bestimmte Art des Unendlichwerdens von r — wir wollen stets denken für realpositives Unendlichwerden — wird alsdann[1]) charakterisiert durch das Verhalten der beiden linear unabhängigen Lösungen, die durch folgende *zwei Spezialisierungen* des Integrationsweges L erhalten werden, und die wir U_1 und U_2 nennen wollen. *Beide* Male komme z aus dem Unendlichen und gehe auf demselben Wege dorthin zurück, und zwar in solcher Richtung, daß

$$(16) \qquad \lim_{z=\infty} e^{zr} = 0\ ,$$

d. h. der Realteil von zr soll negativ unendlich werden. Hierdurch wird der Bedingung (13) genügt. *Dazwischen* werde im *einen* Falle (Lösung U_1) die Stelle c_1, im *anderen* Falle (Lösung U_2) die Stelle c_2 je einmal umlaufen.

Diese beiden Lösungen werden nun für sehr große realpositive r-Werte *asymptotisch* (im Sinne Poincarés) dargestellt durch

1) Wenn (15) erfüllt ist, wird mindestens der eine von den beiden im Text beschriebenen Integrationswegen unbrauchbar, da er ein verschwindendes Ergebnis liefert.

$$(17)\quad \begin{cases} U_1 \sim e^{c_1 r} r^{-\alpha_1} (-1)^{\alpha_1} (e^{2\pi i \alpha_1} - 1) \Gamma(\alpha_1) (c_1 - c_2)^{\alpha_1 - 1}, \\ U_2 \sim e^{c_2 r} r^{-\alpha_2} (-1)^{\alpha_2} (e^{2\pi i \alpha_2} - 1) \Gamma(\alpha_2) (c_2 - c_1)^{\alpha_2 - 1}, \end{cases}$$

wobei wir uns hier mit dem ersten Glied der nach ganzen negativen Potenzen von r fortschreitenden asymptotischen Reihen begnügen.

Wir haben nun die beiden Fälle $E \gtrless 0$ zu unterscheiden. Sei zunächst

1. $E > 0$. Wir bemerken erstens, daß hierdurch das Nichtzutreffen von (15) eo ipso gewährleistet ist, weil diese Größe reinimaginär wird. Ferner werden nach (14″) auch c_1 und c_2 reinimaginär. Die Exponentialfunktionen in (17) sind also, da r reell ist, endlichbleibende periodische Funktionen. Die Werte von α_1 und α_2 nach (14″) zeigen, daß U_1 und U_2 *beide* wie r^{-n-1} gegen Null gehen. *Dasselbe muß also von unserer ganzen transzendenten Lösung U gelten*, deren Verhalten wir suchen, *wie immer sie sich aus U_1 und U_2 linear zusammensetzen möge.* Ferner lehrt (9) mit Beachtung von (10), daß die Funktion χ, d. i. die ganze transzendente Lösung der *ursprünglich vorliegenden* Gleichung (7), immer noch wie $1/r$ gegen Null geht, da sie aus U durch Multiplikation mit r^n entsteht. Wir können also aussprechen:

Die Eulersche Differenzialgleichung (5) unseres Variationsproblems hat für jedes positive E Lösungen, die im ganzen Raum eindeutig endlich und stetig sind und im Unendlichen unter beständigen Oszillationen wie $1/r$ gegen Null gehen. — Von der Oberflächenbedingung (6) wird noch zu sprechen sein.

2. $E < 0$. In diesem Fall ist die Möglichkeit (15) nicht *eo ipso* ausgeschlossen, doch halten wir vorläufig an ihrem verabredeten Ausschluß fest. Dann wächst nach (14″) und (17) U_1 für $r = \infty$ über alle Grenzen, U_2 dagegen verschwindet *exponentiell.* Unsere Ganze Transzendente U (und dasselbe gilt von χ) wird also dann und nur dann endlich bleiben, wenn U mit U_2 bis auf einen numerischen Faktor identisch ist. *Das ist aber nicht der Fall.* Man erkennt das so: wählt man in (12) für den Integrationsweg L einen *geschlossenen* Umlauf um *beide* Punkte c_1 und c_2, welcher Umlauf wegen der Ganzzahligkeit der *Summe* $\alpha_1 + \alpha_2$ dann *wirklich* auf der Riemannschen Fläche des Integranden *geschlossen* ist, mithin eo ipso der

Bedingung (13) genügt, so läßt sich leicht zeigen, daß das Integral (12) alsdann *unsere Ganze Transzendente U* darstellt. Es läßt sich nämlich in eine Reihe nach positiven Potenzen von r entwickeln, die jedenfalls für hinreichend kleine r konvergiert, daher der Differentialgleichung (7') genügt, daher mit derjenigen für U zusammenfallen muß. Also: U wird durch (12) dargestellt, wenn L ein geschlossener Umlauf um beide Punkte, c_1 und c_2, ist. Dieser geschlossene Umlauf läßt sich aber so verzerren, daß er aus den beiden früher betrachteten Integrationswegen, die zu U_1 und U_2 gehören, *additiv kombiniert* erscheint und zwar *mit nicht verschwindenden Faktoren*, etwa 1 und $e^{2\pi i \alpha_1}$. Daher kann U nicht mit U_2 übereinstimmen, sondern muß auch U_1 enthalten. W. z. b. w.

Unsere Ganze Transzendente U, die unter den Lösungen von (7') allein für die Problemlösung in Betracht kommt, bleibt also unter den gemachten Voraussetzungen für große r *nicht* endlich. — Vorbehaltlich der *Vollständigkeits*untersuchung, d. h. des Nachweises, daß unser Verfahren *alle* linear unabhängigen Problemlösungen finden läßt, dürfen wir also aussprechen:

Für negative E, welche der Bedingung (15) nicht genügen, hat unser Variationsproblem keine Lösung.

Wir haben jetzt nur noch diejenige diskrete Schar von negativen E-Werten zu untersuchen, welche *der Bedingung (15) genügen*. α_1 und α_2 sind dann also beide ganzzahlig. Von den zwei Integrationswegen, welche uns früher das Fundamentalsystem U_1, U_2 geliefert haben, muß sicherlich der erste abgeändert werden, um Nichtverschwindendes zu liefern. Denn $\alpha_1 - 1$ ist sicherlich positiv, die Stelle c_1 ist also jetzt weder ein Verzweigungspunkt noch ein Pol des Integranden, sondern eine gewöhnliche Nullstelle. Es kann auch die Stelle c_2 regulär werden, wenn nämlich auch $\alpha_2 - 1$ nicht negativ ist. In *jedem* Falle aber lassen sich zwei passende Integrationswege leicht angeben und die Integration auf ihnen sogar in geschlossener Form durch bekannte Funktionen ausführen, so daß das Verhalten der Lösungen vollkommen überblickt wird.

Sei nämlich

$$\frac{m e^2}{K\sqrt{-2mE}} = l\,; \quad l = 1, 2, 3, 4 \ldots . \tag{15'}$$

Dann ist nach (14″)

$$(14''') \qquad \alpha_1 - 1 = l + n\,, \quad \alpha_2 - 1 = -l + n\,.$$

Man hat nun die beiden Fälle zu unterscheiden $l < n$ und $l > n$. Sei zunächst

a) $l < n$. Dann verlieren c_2 *und* c_1 jedweden singulären Charakter, gewinnen aber dafür die Eignung, als Anfangs- oder Endpunkte des Integrationsweges zu fungieren, behufs Erfüllung der Bedingung (13). Ein dritter hiefür geeigneter Punkt ist das Negativreellunendliche. Jeder Weg zwischen zweien dieser drei Punkte liefert eine Lösung und von diesen drei Lösungen sind je zwei linear unabhängig, wie man leicht bestätigt, indem man die Integrale in geschlossener Form ausrechnet. Im besonderen wird die *ganze transzendente Lösung* durch den Integrationsweg von c_1 nach c_2 geliefert. Denn daß *dieses* Integral für $r = 0$ regulär bleibt, erkennt man sofort, ohne es auszurechnen. Ich betone das, weil die wirkliche Ausrechnung eher geeignet ist, diesen Sachverhalt zu verschleiern. Dagegen zeigt *sie*, daß das Integral für positiv unendlich große r über alle Grenzen wächst. *Endlich* bleibt für große r eines von den beiden *anderen* Integralen, das aber dafür für $r = 0$ unendlich wird.

Wir erhalten also im Falle $l < n$ *keine* Problemlösung.

b) $l > n$. Dann ist nach (14‴) c_1 eine Nullstelle, c_2 ein Pol mindestens erster Ordnung des Integranden. Zwei unabhängige Integrale werden dann geliefert: das eine durch den Weg, der von $z = -\infty$, vorsichtshalber mit Vermeidung des Pols, zur Nullstelle führt; das andere durch das *Residuum* im Pol. *Letzteres* ist die Ganze Transzendente. Wir wollen seinen ausgerechneten Wert angeben, aber gleich mit r^n multipliziert, wodurch wir nach (9) und (10) die Lösung χ der ursprünglich vorliegenden Gleichung (7) erhalten. (Die belanglose multiplikative Konstante ist willkürlich adjustiert.) Man findet:

$$(18)\chi = f\left(r\frac{\sqrt{-2mE}}{K}\right);\; f(x) = x^n e^{-x}\sum_{k=0}^{l-n-1}\frac{(-2x)^k}{k!}\binom{l+n}{l-n-1-k}.$$

Man erkennt, daß dies wirklich eine brauchbare Lösung ist, da sie für alle reellen nichtnegativen r endlich bleibt. Durch

ihr exponentielles Verschwinden im Unendlichen wird überdies die Oberflächenbedingung (6) verbürgt. Wir fassen die Resultate für negative E zusammen:

Bei negativem E hat unser Variationsproblem dann und nur dann Lösungen, wenn E der Bedingung (15) genügt. Der ganzen Zahl n, welche die Ordnung der in der Lösung auftretenden Kugelflächenfunktion angibt, dürfen dann immer nur Werte kleiner als l erteilt werden (wovon stets mindestens einer zur Verfügung steht). Der von r abhängige Teil der Lösung wird durch (18) gegeben.

Durch Abzählung der Konstanten in den Kugelflächenfunktionen (bekanntlich $2n + 1$) findet man ferner:

Die gefundene Lösung enthält für eine zulässige Kombination (n, l) genau $2n + 1$ willkürliche Konstanten; für einen vorgegebenen l-Wert also l^2 willkürliche Konstanten.

Wir haben damit die eingangs aufgestellten Behauptungen über das Eigenwertspektrum unseres Variationsproblems in den Hauptzügen bestätigt, immerhin bestehen noch Lücken.

Erstens der Nachweis der Vollständigkeit des *gesamten* nachgewiesenen Systems von Eigenfunktionen. Damit will ich mich in dieser Note nicht befassen. Nach anderweitigen Erfahrungen darf man vermuten, daß uns keine Eigenwerte entgangen sind.

Zweitens ist jetzt daran zu erinnern, daß die für positives E nachgewiesenen Eigenfunktionen nicht ohne weiteres das Variationsproblem in der Form, in der es anfangs gestellt wurde, lösen, weil sie im Unendlichen nur wie $1/r$, $\frac{\partial \psi}{\partial r}$ auf einer großen Kugel also nur wie $1/r^2$ gegen Null geht. Das Oberflächenintegral (6) bleibt daher gerade noch von der Ordnung des $\delta\psi$ im Unendlichen. Wünscht man also das kontinuierliche Spektrum wirklich mit zu erhalten, so muß man dem *Problem* noch eine Bedingung hinzufügen: etwa daß $\delta\psi$ im Unendlichen verschwinden, oder wenigstens, daß es einem konstanten Wert zustreben soll, unabhängig von der Richtung, in der man ins räumlich Unendliche geht; in letzterem Fall bringen die Kugelflächenfunktionen das Oberflächenintegral zum Verschwinden.

§ 2. Die Bedingung (15) ergibt

$$-E_l = \frac{me^4}{2K^2 l^2}. \tag{19}$$

Es ergeben sich also die wohlbekannten Bohrschen Energieniveaus, die den Balmertermen entsprechen, wenn man der Konstante K, die wir in (2) aus dimensionellen Gründen einführen mußten, den Wert erteilt

$$K = \frac{h}{2\pi}. \tag{20}$$

Dann wird ja

$$-E_l = \frac{2\pi^2 m e^4}{h^2 l^2}. \tag{19'}$$

Unser l ist die Hauptquantenzahl. $n+1$ hat Analogie mit der Azimutalquantenzahl, die weitere Aufspaltung dieser Zahl bei der näheren Bestimmung der Kugelflächenfunktionen kann mit der Aufspaltung des Azimutalquants in ein „äquatoriales“ und ein „polares“ Quant in Analogie gesetzt werden. Diese Zahlen bestimmen *hier* das System der Knotenlinien auf der Kugel. Auch die „radiale Quantenzahl,“ $l-n-1$ bestimmt genau die Zahl der „Knotenkugeln“, denn man kann sich leicht überzeugen, daß die Funktion $f(x)$ in (18) genau $l-n-1$ positive reelle Wurzeln hat. — Die positiven E-Werte entsprechen dem Kontinuum der hyperbolischen Bahnen, denen man in gewissem Sinn die radiale Quantenzahl ∞ zuschreiben kann. Dem entspricht, daß, wie wir gesehen haben, die betreffenden Lösungsfunktionen unter *beständigen* Oszillationen ins Unendliche hinaus laufen.

Von Interesse ist noch, daß der Bereich, innerhalb dessen die Funktionen (18) merklich von Null verschieden sind und innerhalb dessen sich ihre Oszillationen abspielen, jedenfalls von der *allgemeinen Größenordnung* der großen Achse der zugeordneten Ellipse ist. Der Faktor, mit dem multipliziert der Radiusvektor als Argument der konstantenfreien Funktion f auftritt, ist — selbstverständlich — das Reziproke einer Länge, und diese Länge ist

$$\frac{K}{\sqrt{-2mE}} = \frac{K^2 l}{me^2} = \frac{h^2 l}{4\pi^2 me^2} = \frac{a_l}{l}, \tag{21}$$

wo a_l die Halbachse der l-ten Ellipsenbahn. (Die Gleichungen folgen aus (19) zusammen mit der bekannten Beziehung $E_l = -\frac{e^2}{2a_l}$).

Die Größe (21) gibt die Größenordnung des Wurzelbereiches für kleinzahliges l und n; denn dann darf angenommen werden, daß die Wurzeln von $f(x)$ von der Größenordnung Eins sind. Das ist natürlich nicht mehr der Fall, wenn die Koeffizienten des Polynoms große Zahlen sind. Ich möchte auf die genauere Abschätzung der Wurzeln jetzt nicht eingehen, glaube aber, daß obige Behauptung sich dabei ziemlich genau bestätigen wird.

§ 3. Es liegt natürlich sehr nahe, die Funktion ψ auf *einen Schwingungsvorgang* im Atom zu beziehen, dem die den Elektronenbahnen heute vielfach bezweifelte Realität in höherem Maße zukommt als ihnen. Ich hatte auch ursprünglich die Absicht, die neue Fassung der Quantenvorschrift in dieser mehr anschaulichen Art zu begründen, habe aber dann die obige neutral mathematische Form vorgezogen, weil sie das Wesentliche klarer zutage treten läßt. Als das Wesentliche erscheint mir, daß in der Quantenvorschrift nicht mehr die geheimnisvolle „Ganzzahligkeitsforderung" auftritt, sondern diese ist sozusagen einen Schritt weiter zurückverfolgt: sie hat ihren Grund in der Endlichkeit und Eindeutigkeit einer gewissen Raumfunktion.

Ich möchte auch jetzt noch nicht näher auf die Erörterung der Vorstellungsmöglichkeiten über diesen Schwingungsvorgang eingehen, bevor etwas kompliziertere Fälle in der neuen Fassung mit Erfolg durchgerechnet sind. Es ist nicht ausgemacht, daß dieselbe in ihren Ergebnissen ein bloßer Abklatsch der üblichen Quantentheorie sein wird. Z. B. führt das relativistische Keplerproblem, wenn man es genau nach der eingangs gegebenen Vorschrift durchrechnet, merkwürdigerweise auf *halbzahlige Teil*quanten (Radial- und Azimutquant).

Immerhin seien zu der Schwingungsvorstellung hier noch einige Bemerkungen erlaubt. Vor allem möchte ich nicht unerwähnt lassen, daß ich die Anregung zu diesen Überlegungen in erster Linie den geistvollen Thèses des Hrn. Louis de Broglie[1]) verdanke und dem Nachdenken über die räumliche Verteilung jener „Phasenwellen", von denen er gezeigt hat, daß ihrer stets eine *ganze Zahl*, entlang der Bahn gemessen, auf jede

1) L. de Broglie, Ann. de Physique (10) 3. S. 22. 1925 (Thèses, Paris 1924).

Periode oder Quasiperiode des Elektrons entfallen. Der Hauptunterschied ist, daß de Broglie an fortschreitende Wellen denkt, während wir, wenn wir unseren Formeln die Schwingungsvorstellung unterlegen, auf stehende Eigenschwingungen geführt werden. Ich habe kürzlich[1]) gezeigt, daß man die Einsteinsche Gastheorie auf die Betrachtung solcher stehender Eigenschwingungen, für welche man das Dispersionsgesetz der de Broglieschen Phasenwellen ansetzt, gründen kann. Die obigen Betrachtungen für das Atom hätten sich als Verallgemeinerung jener Überlegungen am Gasmodell darstellen lassen.

Faßt man die einzelnen Funktionen (18), multipliziert mit einer Kugelflächenfunktion der Ordnung n, als die Beschreibung von Eigenschwingungsvorgängen auf, dann muß die Größe E etwas mit der *Frequenz* des betreffenden Vorganges zu tun haben. Nun ist man gewöhnt, daß bei Schwingungsproblemen der „Parameter" (gewöhnlich λ genannt) dem *Quadrat* der Frequenz proportional ist. Aber erstens würde ein solcher Ansatz im vorliegenden Fall gerade für die *negativen* E-Werte zu *imaginären* Frequenzen führen, zweitens sagt dem Quantentheoretiker sein Gefühl, daß die Energie der Frequenz selbst und nicht ihrem Quadrat proportional sein muß.

Der Widerspruch löst sich folgendermaßen. Für den „Parameter" E der Variationsgleichung (5) ist ja vorläufig *kein natürliches Nullniveau* festgelegt, besonders da die unbekannte Funktion ψ außer mit E noch mit einer Funktion von r multipliziert erscheint, die, unter entsprechender Änderung des Nullniveaus von E, um eine Konstante abgeändert werden kann. Folglich ist die „Erwartung des Schwingungstheoretikers" dahin zu berichtigen, daß nicht E selbst — das, was wir bisher so nannten und auch weiter so nennen wollen — sondern E vermehrt um eine gewisse Konstante dem Quadrat der Frequenz proportional erwartet wird. Sei diese Konstante nun *sehr groß* im Vergleich zu den Beträgen aller vorkommenden negativen E-Werte [die ja durch (15) beschränkt sind]. Dann werden erstens die Frequenzen *reell*, zweitens aber werden unsere E-Werte, da sie nur relativ kleinen Frequenz*unterschieden* entsprechen, tatsächlich sehr angenähert diesen Frequenzunter-

1) Erscheint demnächst in der Physik. Zeitschr.

schieden proportional. Das hinwiederum ist alles, was das „natürliche Gefühl" des Quantentheoretikers verlangen kann, solange das Nullniveau der *Energie* nicht festgelegt ist.

Die Auffassung, daß die Frequenz des Schwingungsvorganges etwa durch

$$\nu = C'\sqrt{C+E} = C'\sqrt{C} + \frac{C'}{2\sqrt{C}}E + \ldots \tag{22}$$

gegeben sei, wo C eine gegen alle E sehr große Konstante, hat aber noch einen anderen sehr schätzenswerten Vorzug. *Sie vermittelt ein Verständnis für die Bohrsche Frequenzbedingung.* Nach der letzteren sind doch die *Emissionsfrequenzen* den *E-Differenzen* proportional, also nach (22) auch den Differenzen der Eigenfrequenzen ν jener hypothetischen Schwingungsvorgänge. Und zwar sind die Eigenfrequenzen alle sehr groß gegen die Emissionsfrequenzen, stimmen unter sich nahe überein. Die Emissionsfrequenzen erscheinen demnach als tiefe „Differenztöne" der mit viel höherer Frequenz erfolgenden Eigenschwingungen selbst. Daß beim Hinüberwandern der Energie aus der einen in die andere Normalschwingung *irgendetwas* — ich meine die Lichtwelle — in Erscheinung tritt, dem als *Frequenz* jene Frequenz*differenz* zukommt, ist sehr verständlich; man braucht sich nur vorzustellen, daß die Lichtwelle ursächlich verknüpft ist mit den während des Überganges an jeder Raumstelle notwendig auftretenden *Schwebungen* und daß die Frequenz des Lichtes bestimmt wird durch die Häufigkeit, mit der das Intensitätsmaximum des Schwebungsvorganges pro Sekunde wiederkehrt.

Es mag Bedenken erregen, daß diese Schlüsse sich auf die Beziehung (22) in ihrer *näherungsweisen* Gestalt (nach Entwicklung der Quadratwurzel) gründen, wodurch die Bohrsche Frequenzbedingung selbst scheinbar den Charakter einer Näherungsformel erhält. Das ist aber nur scheinbar und wird völlig vermieden, wenn man die *relativistische* Theorie entwickelt, durch welche überhaupt erst ein tieferes Verständnis vermittelt wird. Die große additive Konstante C hängt natürlich aufs innigste zusammen mit der Ruhenergie mc^2 des Elektrons. Auch das scheinbar *nochmalige* und *unabhängige* Auftreten der Konstante h [die doch schon durch (20) eingeführt war] in der Frequenzbedingung wird durch die relativistische Theorie auf-

geklärt bzw. vermieden. Aber leider begegnet ihre einwandfreie Durchführung vorläufig noch gewissen, oben berührten Schwierigkeiten.

Es ist kaum nötig, hervorzuheben, um wie vieles sympathischer die Vorstellung sein würde, daß bei einem Quantenübergang die Energie aus einer Schwingungsform in eine andere übergeht, als die Vorstellung von den springenden Elektronen. Die Änderung der Schwingungsform kann sich stetig in Raum und Zeit vollziehen, sie kann gern solange dauern, als erfahrungsgemäß (Kanalstrahlversuche von W. Wien) der Emissionsprozeß dauert; und gleichwohl werden, wenn während dieses Übergangs das Atom für verhältnismäßig kurze Zeit einem elektrischen Feld ausgesetzt wird, das die Eigenfrequenzen verstimmt, die Schwebungsfrequenzen sogleich mitverstimmt werden, und zwar gerade nur solange als das Feld einwirkt. Diese experimentell festgestellte Tatsache bereitet bekanntlich dem Verständnis bisher die größten Schwierigkeiten, man vergleiche etwa die Diskussion in dem bekannten Lösungsversuch von Bohr-Kramers-Slater.

Im übrigen darf man in der Freude über das menschliche Näherrücken all dieser Dinge doch nicht vergessen, daß die Vorstellung, das Atom schwinge, wenn es nicht strahlt, jeweilig in Form *einer* Eigenschwingung, daß, sage ich, diese Vorstellung, *wenn* sie festgehalten werden muß, sich doch immer noch sehr stark von dem *natürlichen* Bild eines schwingenden Systems entfernt. Denn ein makroskopisches System verhält sich ja bekanntlich nicht so, sondern liefert im allgemeinen ein Potpourri seiner Eigenschwingungen. Man darf aber seine Ansicht in diesem Punkt nicht voreilig festlegen. Auch ein Potpourri von Eigenschwingungen am einzelnen Atom würde nichts verschlagen, sofern dabei ja auch keine anderen Schwebungsfrequenzen auftreten als diejenigen, zu deren Emission das Atom erfahrungsgemäß *unter Umständen* befähigt ist. Auch die gleichzeitige wirkliche Aussendung vieler von diesen Spektrallinien durch dasselbe Atom widerspricht keiner Erfahrung. Man könnte sich also gut denken, daß bloß im Normalzustand (und näherungsweise in gewissen „metastabilen" Zuständen) das Atom mit *einer* Eigenfrequenz schwingt und eben aus diesem Grunde *nicht* strahlt, weil nämlich keine Schwebungen auftreten.

Die *Anregung* bestünde in einer gleichzeitigen Erregung einer oder mehrerer anderer Eigenfrequenzen, wodurch dann Schwebungen entstehen, welche die Lichtemission hervorrufen.

Unter allen Umständen möchte ich glauben, daß die zur *gleichen* Frequenz gehörigen Eigenfunktionen im allgemeinen alle gleichzeitig angeregt sind. Mehrfachheit der Eigenwerte entspricht nämlich in der Sprache der bisherigen Theorie der *Entartung*. Der Reduktion der Quantisierung entarteter Systeme dürfte die willkürliche Aufteilung der Energie auf die zu *einem* Eigenwert gehörigen Eigenfunktionen entsprechen.

Zusatz bei der Korrektur am 28. II. 1926.

Für den Fall der klassischen Mechanik konservativer Systeme läßt sich die Variationsaufgabe schöner, als eingangs geschehen, ohne ausdrückliche Beziehung auf die Hamiltonsche partielle Differentialgleichung folgendermaßen formulieren. Sei $T(q, p)$ die kinetische Energie als Funktion der Koordinaten und Impulse, V die potentielle Energie, $d\tau$ das Volumelement des Konfigurationenraums „rationell gemessen", d. h. nicht einfach das Produkt $dq_1, dq_2 \ldots dq_n$, sondern noch dividiert durch die Quadratwurzel aus der Diskriminante der quadratischen Form $T(q, p)$. (Vgl. Gibbs, Statistische Mechanik.) Dann soll ψ das „Hamiltonsche Integral"

$$\int d\tau \left\{ K^2 T\left(q, \frac{\partial \psi}{\partial q}\right) + \psi^2 V \right\} \tag{23}$$

stationär machen unter der *normierenden Nebenbedingung*

$$\int \psi^2 d\tau = 1. \tag{24}$$

Die *Eigenwerte* dieses Variationsproblems sind bekanntlich *die stationären Werte* des Integrals (23) und liefern nach unserer These *die Quantenniveaus der Energie.*

Zu (14′) sei noch bemerkt, daß man in der Größe α_1 im wesentlichen den bekannten Sommerfeldschen Ausdruck $-\frac{B}{\sqrt{A}} + \sqrt{C}$ vor sich hat (vgl. „Atombau", 4. Aufl., S. 775).

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 27. Januar 1926.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 1. Versuchsanordnung.

1926. № 5.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Das Leuchten verfestigter Gase und seine Beziehungen zu kosmischen Vorgängen;* von *L. Vegard.*

(Hierzu Tafel III bis V.)

I. Einleitung.

§ 1. Durch das Studium des Nordlichtspektrums[1]) wurde der Verfasser zu der Ansicht geführt, daß die oberen Atmosphärenschichten eine so niedrige Temperatur besitzen, daß Gase wie Stickstoff, Sauerstoff und Argon teilweise in der Form von kleinen kristallinischen Partikeln vorhanden sein müßten. Wegen der größeren Dichte von Sauerstoff und Argon ist anzunehmen, daß die Partikeln größtenteils aus Stickstoff bestehen. Der Zustand unterscheidet sich von einem Gas wesentlich dadurch, daß alle Partikeln nicht dieselbe Anzahl von Atomen haben, und die Atome sind in der für den festen Zustand charakteristischen Weise aneinander gekoppelt. Diesem Zustand habe ich den Namen „Pseudogas" gegeben.

Um das Vorhandensein von Stickstoff in merkbaren Mengen in Höhen von mehreren hundert Kilometern zu erklären, ist anzunehmen, daß in der Nordlichtregion ein Überschuß von positiver Elektrizität vorhanden ist, und daß dadurch der Stickstoff in abnorm große Höhen getrieben werden kann. *Diese Annahme ist übrigens davon unabhängig, ob man einen gas- oder pseudogasförmigen Zustand annimmt.*

Eine geladene Partikel von der Masse m und Ladung $+e$ wird mit einer Kraft $eF - mg$ in die Höhe getrieben. F ist die elektrische Kraft und g die Beschleunigung der Schwere. Wir nehmen an, daß in einer gewissen Höhe $eF > mg$ sei und daß für größere Höhen keine Schicht mit Überschuß von negativer Ladung vorhanden sei. Wären dann sowohl e als m als konstant anzunehmen, so würde die Partikel immer in die Höhe getrieben

1) Compt. rend. **176.** S. 947 und 1488. 1923; Phil. Mag. **46.** S. 193 und 577. 1923; Ztschr. f. Phys. **16.** S. 367. 1923. Kristiania Vid. Selsk Skrifter mat. nat. Kl. Nr. 8, 9, 10. 1923.

und müßte schließlich die Erde verlassen. Die Wahrscheinlichkeit für das Wegfliegen von Materie kann in folgender Weise herabgesetzt werden:

1. Die geladene Partikel kann andere neutrale oder negative Partikeln aufnehmen. Hierdurch wird die Masse, aber nicht die positive Ladung, vergrößert, und zuletzt kann $eF < mg$ werden, und die betreffende Partikel wird nach unten sinken.

2. Negative Ladungen können auch als freie Elektronen vorkommen und die positiven Partikeln neutralisieren.

3. Je größer die Partikeln sind, je geringer werden unter sonst gleichen Umständen die Beschleunigungen $\frac{e}{m}F - g$, und je größer ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß vor dem Wegfliegen aus der Atmosphäre eine Umladung oder Neutralisierung stattfindet.

4. Teilweise durch eine direkte Elektronenemission von der Sonne, teilweise durch lichtelektrische Wirkung in der Atmosphäre von kurzwelligen Sonnenstrahlen kann außerhalb der Atmosphäre sich eine Schicht bilden, wo Elektronen im Überschuß vorhanden sind. Hierdurch wird die elektrische Kraft vermindert und die Bewegungsrichtung der Partikeln wird sich möglicherweise umkehren, und die positiv geladenen Partikeln werden wieder nach unten getrieben.

Die hier skizzierte Anschauung über die höheren Atmosphärenschichten hat eine Reihe von Experimentaluntersuchungen über das von verfestigten Gasen durch Anregung mit elektrischen Strahlen emittierte Licht veranlaßt.

Diese Untersuchungen, welche in dem kryogenen Laboratorium von Kamerlingh Onnes in Leiden ausgeführt wurden, hatten in erster Linie den Zweck, die typischen Züge des Nordlichtspektrums und vielleicht die Nebuliumlinien im Laboratorium zu reproduzieren, aber durch die Versuche ist eine Reihe interessanter Lichterscheinungen und Effekte entdeckt worden, die von rein physikalischem Gesichtspunkte aus — von jeder Beziehung zu den kosmischen Erscheinungen abgesehen — ein besonderes Interesse ansprechen dürfen.

Die bis jetzt ausgeführten Untersuchungen beschäftigen sich hauptsächlich mit den folgenden Problemen:

1. Die Lichtemission von festem Stickstoff und ihre Beziehung zum Nordlichtspektrum.

2. Experimentelle Annäherung an den pseudogasförmigen Zustand des festen Stickstoffs und die daraus folgenden Änderungen des Spektrums.

3. Eigenschaften der Phosphoreszenz von festem Stickstoff.

4. Variation des Leuchtens mit der Art und Geschwindigkeit der elektrischen Strahlen.

5. Untersuchungen des Leuchtens verschiedener verfestigten Gase und Gasgemische, und ihre mögliche Beziehung zu den kosmischen Erscheinungen.

6. Änderung der Lichterscheinungen mit der Temperatur.

7. Die physikalische Deutung der Lichterscheinungen und besonders die qantentheoretische Erklärung einer Reihe von neuen Bandenspektren von besonders einfachem Bau.

In einigen kurzen vorläufigen Mitteilungen[1]) sind schon einige der wichtigsten Ergebnisse mitgeteilt, und in einer neulich in „The Communications of the Leiden Laboratory"[1]) veröffentlichten Abhandlung ist eine ausführliche Beschreibung von den zuerst, bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff, vorgenommenen Versuchen gegeben. Seitdem sind noch einige supplierende Versuche bei dieser Temperatur ausgeführt, deren Ergebnisse noch nicht veröffentlicht sind.

Zusammen mit Prof. Kamerlingh Onnes und Prof. W. H. Keesom und mit Assistenz von Hrn. T. Berge habe ich auch ähnliche Anregungsversuche bei der Temperatur von flüssigem Helium vorgenommen. Besonders interessant sind hier die Untersuchungen von Systemen, welche nicht bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff in festem Zustand zu erhalten sind.

Bis jetzt haben wir nur eine kurze, vorläufige Mitteilung[2])

---

1) L. Vegard, Light emitted from solid Nitrogen and its Bearing on the auroral Spectrum. Koninkl. Akad. van Wet. Amsterdam **27**, Nr. 1 und 2. Comm. Nr. 168d Leiden. Compt. rend. **178**. S. 1153. Nature, May 1924. Communication on low temperature investigations in the service of cosmical physic. Report of the Int. Congr. of Refrigeration, Juni 1924. Compt. rend. **179**. S. 35 und 151. Nature, 6. Sept. 1924. Phys. Zeitschr. **25**. S. 685. Vid. selsk. Skr. mat. nat. kl. Nr. 12, 1924. Die Naturwissenschaften **13**. S. 541.

2) L. Vegard, The Luminescence from solidified Gases down to the Temperature of liquid Hydrogen and its Application to cosmic Phenomena. Leid. Comm. Nr. 175.

3) L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, Compt. rend. **180**. S. 1084; Kon. Akad. v. Wet. Amsterdam **34**. S. 331. Comm. of the Leid. Lab. Nr. 173d.

veröffentlicht. Eine ausführlichere Beschreibung der Ergebnisse wird bald erscheinen.

In dieser Abhandlung beabsichtige ich eine ausführlichere Beschreibung derjenigen Ergebnisse zu geben, welche mit Hilfe von flüssigem Wasserstoff gewonnen sind.

Da die Frage über die Deutung des Nordlichtspektrums schon früher in deutschen Zeitschriften behandelt worden ist, werde ich hier das Hauptgewicht auf die Behandlung rein physikalischer Ergebnisse legen.

Experimentelles Verfahren.

§ 2. Die Anregung mit elektrischen Strahlen von verfestigten Gasen bei sehr niedrigen Temperaturen war ein neues Gebiet, welches die Herstellung neuer experimenteller Anordnungen notwendig machten. Die Aufgabe, welche ich mir vom Anfang an gestellt hatte, war kurz die folgende:

In einem möglichst kraftfreiem Raum soll mit Hilfe von der Kühlflüssigkeit eine Schicht von „festem Gas" kondensiert und mit einem möglichst wohl definierten Strahlenbündel bombardiert werden.

Diese experimentelle Aufgabe war durchaus nicht einfach. Besonders war die Herstellung einer geeigneten Kühlvorrichtung recht schwer, aber dank den ausgedehnten Erfahrungen und guten Hilfsmitteln, die man an dem Leidener Laboratorium besitzt, wurden diese Schwierigkeiten bald überwunden.

Ich habe mich auch bemüht, der Apparatur eine solche Konstruktion zu geben, daß man mit derselben Kühlvorrichtung leicht von einer Strahlenart zu der anderen übergehen kann.

Bei den ersten Versuchen wurde mit Wehneltkathodenstrahlen angeregt.

Eine schematische Darstellung der zuerst benutzten experimentellen Anordnung ist in Fig. 1 und 2 gegeben. Bei der späteren sind verschiedene Änderungen eingeführt, die Hauptzüge der Anordnung sind jedoch beibehalten.

Die Anordnung besteht aus dem Kühlapparat I, dem Entladungsrohr II, einem Rohrsystem für Einführung, Messung und Auspumpen von den Gasen, und schließlich der elektrischen Anordnung für die Entladung. Fig. 2 zeigt eine detaillierte Zeichnung des Kühlapparats. *A* ist ein Metallbehälter für

flüssigen Wasserstoff, welcher unten in dem massiven Kupferstab B mit der schrägen Endfläche C endet. Am oberen Ende des Behälters ist ein Metallrohr D_1—D_2 angelötet. a_1 a_2 ist ein doppelwändiges Vakuumrohr für die Einführung der Kühlflüssigkeit, b dient zur Messung des Standes der Flüssigkeit. Die verdampfte Flüssigkeit wird durch das Seitenrohr g geleitet.

Der innere Behälter ist von einem äußeren Glasgefäß E luftdicht umgeben, und der Raum zwischen A und E kann durch das Seitenrohr f evakuiert werden.

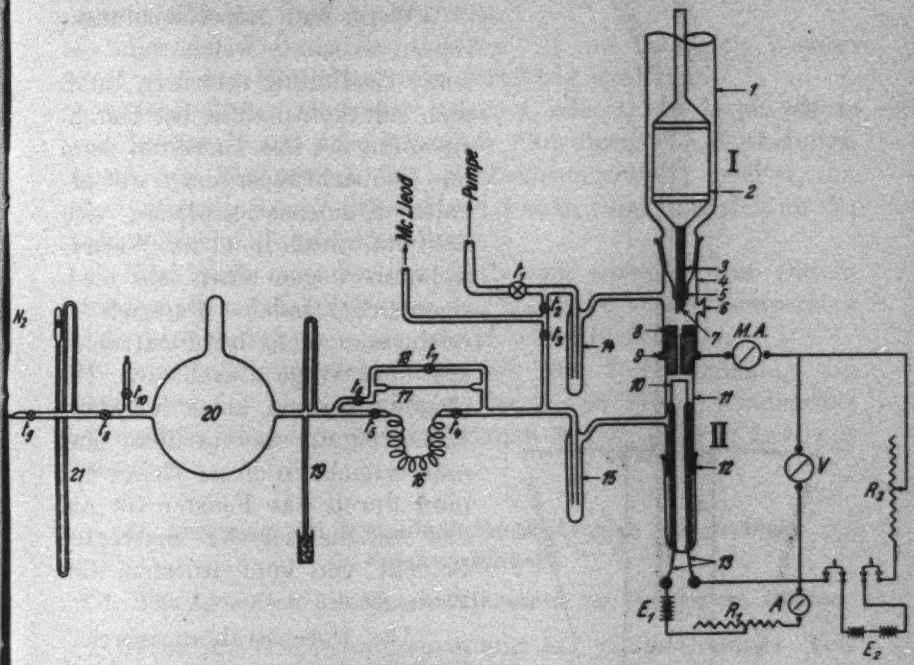


Fig. 1.

Das äußere Gefäß E endet unten in einem Schliff, an welchen das gewünschte Entladungsrohr leicht angebracht werden kann.

Besonders mit Rücksicht auf die Nordlichtfrage wurde bei den ersten Versuchen mit langsamen Kathodenstrahlen von einer Wehneltkathode angeregt. Die benutzte Entladungsvorrichtung ist in Fig. 1 gezeigt.

Das Entladungsrohr besteht aus den zwei Glasrohren (4) und (11), die durch den durchbohrten Metallzylinder (9) verbunden sind. Von der wirksamen Fläche der Wehneltkathode (10)

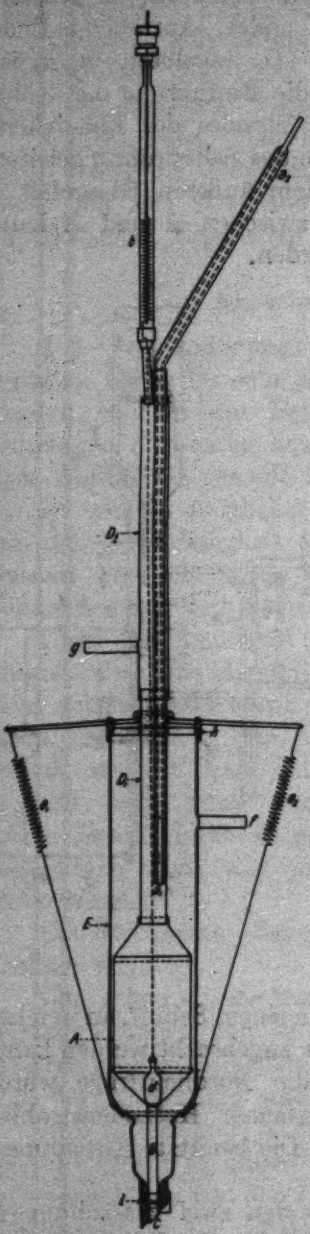


Fig. 2.

werden die Kathodenstrahlen durch die Bohrung des Zylinders bis an die kalte Endfläche des Kupferstabs (7) geschossen.

Die Innenseite des Rohrs (4) war versilbert und geerdet. Die Wärmeisolation nach unten war durch die durchbohrte und versilberte Quarzplatte (8) gesichert.

Wenn man mit Entladungsrohren arbeitet, welche eine gewisse Gasfüllung erfordern, muß man mit kontinuierlicher Durchströmung des Gases arbeiten, denn im Beobachtungsraum, wo die kalte Kondensationsfläche sich befindet, muß man der Wärmeisolation wegen einen sehr niedrigen Druck haben. Dadurch erreicht man auch, daß die Strahlen auf dem Wege durch den Beobachtungsraum keine merkbare Lichterregung hervorrufen, und man erreicht in dieser Weise, daß man durch das Fenster (6) nur das Aufleuchten der angeregten Schicht von kondensiertem Gas beobachtet.

Die Durchstrahlungsvorrichtung wird ohne weiteres durch die Zeichnung (Fig. 1) verständlich.

Würde man für eine kurze Zeit eine mehr oder weniger kräftige Durchströmung haben, könnte man die verschiedenen Rohre (16), (17) und (18) verwenden.

Bei der Arbeit mit Gasgemischen mußten mehrere Gas-

reservoire mit zweckmäßigen Verbindungen und Manometern verwendet werden.

Als Stromquellen dienten eine Akkumulatorenbatterie E für Heizstrom und eine Hochspannungsbatterie E_2 (etwa 900 Volt) für den Entladungsstrom. Heizstrom, Entladungsstrom und Entladungsspannung wurden gemessen. Die zylinderförmige Anode (9) und die Metallteile des Kühlapparats wurden geerdet.

Vorhandene Dämpfe wurden in den Gefäßen (14) und (15) mittels flüssiger Luft ausgefroren.

Vor der Füllung des Gefäßes (A) mit flüssigem Wasserstoff war das Entladungsrohr sorgfältig evakuiert.

Beim Öffnen eines der Hähne t_6 oder t_7 wurde ein Strom von Stickstoff aus dem Reservoir (20) durch das Entladungsrohr (von Entladungs- bis Beobachtungsraum) geleitet, bis eine passende, dünne Schicht von festem Stickstoff sich an der kalten Fläche (6) gebildet hatte.

Nun kann man bei der Entladung entweder mit Durchströmung von Stickstoff oder von einem bei dieser Temperatur nicht kondensierbaren Gas wie H oder He arbeiten.

Gewöhnlich braucht man bei der Durchströmung am besten dasselbe Gas, welches an der kalten Fläche kondensiert ist, nur für besondere Zwecke können andere Gase in Betracht kommen.

II. Anregung mit Wehnelt-Kathodenstrahlen von geringer Geschwindigkeit.

§ 3. Das Leuchten des festen Stickstoffs im sichtbaren Gebiet.

Wenn die Entladungsspannung auf einige hundert Volt gesteigert wurde, erregten die Kathodenstrahlen — wie erwartet — ein intensives, grünes Leuchten an der Oberfläche des festen Stickstoffs.

Bei den ersten Versuchen, die im Januar 1924 ausgeführt wurden, benutzte ich einen kleinen, aber sehr lichtstarken Glasspektrographen, den ich früher für Aufnahmen des Nordlichtspektrums benutzt hatte. Es wurden bei den ersten Versuchen fünf Aufnahmen bei variierender Entladungsspannung aufgenommen.

Die von diesen Spektren mit einem Mollphotometer genommenen photometrischen Kurven sind in Fig. 3 gegeben.

Oben sind die Wellenlängen und die Lage der stärksten Linien im sichtbaren Gebiete des Nordlichtspektrums gegeben.

Wir sehen erstens, daß in Blau und Violett das Spektrum von festem Stickstoff mit dem typischen Nordlichtspektrum übereinstimmt.

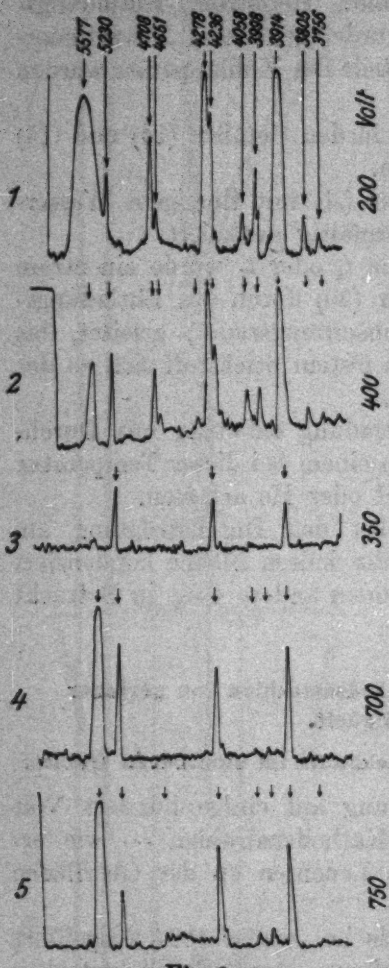


Fig. 3.

In Grün zeigten alle Platten eine recht scharfe Linie mit der Wellenlänge 5230 (N_2), welche innerhalb der Beobachtungsfehler mit einer schwachen — bei starken Nordlichtern beobachtbaren — Linie des Nordlichtspektrums zusammenfällt.

Bei geringer Spannung (unterhalb 200 Volt) (Kurve 1) bekommt man außerdem ein breites, grünes Band. Dies verschwindet aber bei Erhöhung der Spannung und wird durch ein recht scharfes, begrenztes Band (N_1) ersetzt.

Das Band N_1, welches bei der zuerst benutzten geringen Dispersion fast das Aussehen einer verbreiterten Linie hatte, dehnte sich auf die beiden Seiten der Nordlichtlinie zwischen den Grenzen 5526 und 5676 aus. Auf einer der Originalplatten (die Platte der Kurve 2) konnte man, wie schon in meiner ersten Mitteilung erwähnt, eine gewisse Struktur des Bandes N_1 erblicken. Es waren deutlich zwei Maxima sichtbar.

Ganz besonders interessant ist die Tatsache, daß sich die Intensität des N_1-Bandes sowohl absolut als relativ sehr mit den Entladungsbedingungen ändert. So ist für die Aufnahme (Kurve 3, Spannung 350 Volt) das N_1-Band kaum sichtbar. Bei Vergrößerung der Spannung (Kurve 2, 4, 5) bis 750 Volt nimmt

die Intensität von N_1 rasch zu und wird bei der höchsten Spannung so stark, daß sie das ganze Spektrum dominiert. Bei diesen Intensitätsänderungen variiert N_1 als etwas einheitliches, ohne ihre Breite und Struktur zu ändern.

Der feste Stickstoff mit langsamen Kathodenstrahlen angeregt, zeigte also ein Leuchten, welches gerade das ganz eigentümliche Spektrum des Nordlichts in typischer Weise wiedergab, und dieses Leuchten konnte auch die dominierende Stärke der grünen Nordlichtlinie (5577) zwanglos erklären.

Die Übereinstimmung geht deutlich aus Tafel III hervor, wo das eine Spektrum des festen Stickstoffs (4) mit drei Aufnahmen des Nordlichtspektrums verglichen ist.

Spektrum 1 ist mit Quarzspektrographen, 2 und 3 mit Glasspektrographen, das letzte auf einer pankromatischen Platte aufgenommen.

Die beiden Spektren unterscheiden sich jedoch darin, daß die Nordlichtlinie scharf ist, während N_1 die Form eines Bandes hat.

Dieser Unterschied aber ist verständlich, wenn man die verschiedenen physikalischen Bedingungen der Lichtemission berücksichtigt. In den oberen Atmosphärenschichten sollte fester Stickstoff in pseudogasförmigem Zustand vorhanden sein, bei den Laboratoriumversuchen aber erregt man ein ausgedehntes Stück von fester Substanz.

Meiner Deutung des Nordlichtspektrums nach ist also *die grüne Nordlichtlinie (5577) die Grenzform, welche das N_1-Band annimmt, wenn die Partikelgröße sich der molekularen Größenordnung nähert.*

Wenn die Erregung aufhörte, blieb die Fläche noch mehrere Minuten lang leuchtend.

Gewöhnlich sieht man im Nachleuchten nur N_2. Später werden wir sehen, daß auch N_1 und eine rote Linie im Nachleuchten des festen Stickstoffs vorkommen. *Diese Tatsache zeigt, daß diese Banden für den festen Zustand charakteristisch sind.*

Ist nur irgendeine dieser Banden im Nordlichtspektrum vorhanden, so ist damit die Richtigkeit meiner Auffassung der höheren Atmosphärenschichten bewiesen.

Bei den ersten Aufnahmen wurde mit Stickstoffdurchströmung gearbeitet. Mit Rücksicht auf den Ursprung der negativen Bandenlinien war hier die Möglichkeit vorhanden, daß vielleicht etwas Licht von angeregtem Stickstoffgas stammen

könnte. Das Licht könnte z. B. vom Entladungsraum durch die Anodendurchbohrung die kalte Fläche treffen und von dort reflektiert werden. Da die Fläche gewöhnlich glatt und eben war, mußte die Reflektion beinahe als eine regelmäßige Spiegelung vorkommen, während die Emission der Fläche selbst nach allen Richtungen nach vorne verteilt ist.

Durch Variieren der Visierungsrichtung und durch Abbildung der Fläche auf dem Spalt konnte ich mich in der Tat davon überzeugen, daß die negativen Bandenlinien von der kalten Fläche emittiert wurden.

Um einen objektiven und ganz einwandfreien experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Auffassung zu führen, habe ich Aufnahmen mit Heliumdurchströmung gemacht. Da Helium sich nicht an der kalten Fläche kondensiert, bleibt der Druck im Beobachtungsraum höher als bei Stickstoff, und das Strahlenbündel wird durch Anregung vom Helium sichtbar. Auf den Spektrogrammen erhielt ich das Heliumspektrum zusammen mit dem Spektrum von der Stickstoffschicht, das neben N_1 und N_2 auch jetzt *die Linien des negativen Bandenspektrums zeigte.*

Die negativen Stickstoffbanden werden also von der kalten Fläche emittiert. Da sie aber nicht im Nachleuchten vorkommen, kann man nicht daraus ohne weiteres schließen, daß sie von Stickstoff in fester Form emittiert werden, denn es ist ja möglich, daß während der Bestrahlung mit Kathodenstrahlen eine momentane Verdampfung an der Oberfläche stattfindet, und daß diese Oberflächenschicht die negativen Banden veranlaßt. Da diese Oberflächenschicht sich mit der kalten Fläche in Kontakt befindet, wird jedenfalls das emittierte Bandenspektrum einer Temperatur in der Nähe derjenigen des flüssigen Wasserstoffs entsprechen.

Die Erklärung der negativen Banden durch eine Oberflächendampfschicht stößt jedoch auf erhebliche Schwierigkeiten, denn es zeigt sich, daß die Intensität der negativen Banden unter sonst gleichen Umständen *mit Steigerung der Spannung ziemlich rasch abnimmt.* Da aber für gegebene Stärke des Entladungsstroms die Strahlenenergie mit der Spannung proportional ansteigt, sollte man erwarten, daß die größere Energie der größeren Oberflächenverdampfung und der größeren Intensität des Bandenspektrums entsprechen würde.

Für das weitere Studium des neuen Lichteffekts war es sehr wünschenswert, die Lage und Struktur der Banden mit einem Spektrographen von bedeutend größerer Dispersion bestimmen zu können.

Als ich im Februar 1924 meine Versuche in Leiden wieder aufnehmen konnte, hatte ich für den Zweck einen großen, lichtstarken Spektrographen von recht großer Dispersion mitgebracht.

Für viele Zwecke war doch der erst benutzte kleine Spektrograph vorteilhaft.

Nachdem die Apparatur in verschiedenen Richtungen geändert und verbessert war, gelang es mir schon im März gute Aufnahmen des neuen Effekts mit dem großen Spektrographen aufzunehmen.

Diese ersten Aufnahmen mit großer Dispersion sind in Tafel III, 6 gegeben.

Diese Aufnahmen ergaben indessen nichts wesentlich neues in bezug auf den Charakter des Effekts.

Die Linie N_2 erschien noch als eine etwas diffuse Linie. Das Band N_1 dehnte sich in dem Verhältnis aus, welches der größeren Dispersion entsprach, nur war es jetzt möglich, die früher gesehene Struktur des Bandes genau zu beurteilen, indem drei Maxima deutlich erkennbar waren.

Selbst Aufnahmen mit sehr engem Spalt 4/100 mm zeigten nur dieselben drei Maxima, aber keine Linien in dem N_1-Bereich.[1])

Als Mittel von sechs Aufnahmen mit dem großen Spektrographen erhielt ich die in Tab. 1 gegebenen Wellenlängen.

Die kurzwelligen Stickstoffbanden waren wegen der schnellen Abnahme der Lichtstärke gegen Violett auf den Platten nicht sichtbar.

---

1) Die drei Maxima des N_1-Bandes hatte ich also mehrere Monate vor Mc Lennan und Dr. Shrum diese Tatsache an „The International Congress of Refrigeration" 17. Juni erkundigten schon erkannt. Wenn sie dieser Tatsache so großes Gewicht zuschreiben, so beruht dies wohl teilweise darauf, daß sie die drei Maxima als Spektrallinien mit bestimmten Wellenlängen ansehen. Ich hatte aber vom Anfang an N_1 als ein einziges Band mit einer Struktur aufgefaßt, und wir werden auch später einwandfrei beweisen, daß meine Auffassung richtig ist. Von meinem Gesichtspunkte aus ergaben die Aufnahmen mit großer Dispersion nichts wesentlich neues, als was ich schon in der ersten im Februar erschienenen Mitteilung angegeben hatte.

Tabelle 1.

5658,7	c	N_1
5616,2	b	
5554,9	a	
5230,2		N_2
4708,2		Negative Stickstoffbanden
4651,1		
4278,4		
4269,0		
4236,5		

Von besonderem Interesse ist das Auftreten von zwei schwachen Banden in Rot. Sie waren gewöhnlich in einem kleinen Handspektroskop gut sichtbar, und bei starker Exposition konnte ich sie auch mit dem kleinen Spektrographen erhalten. Das eine ist scharf (ähnlich N_2), das andere diffus und erinnert an N_1. Wir nennen sie N_4 bzw. N_3. Die Linie N_4 zeigt sich im Nachleuchten in derselben Weise wie N_2, während N_3, gerade wie es gewöhnlich mit N_1 der Fall ist, momentan mit dem Aufhören der Erregung erlöscht wird.

Für die scharfe Linie N_4 finde ich die Wellenlänge 5945. Das diffuse Band hat zwei Maxima bei 6565 und 6377.

Mit einem sehr lichtstarken Spektrographen habe ich nun auch für Nordlicht Banden bekommen, die, soweit man mit der geringen Dispersion beurteilen kann, mit den Banden N_3 und N_4 zusammenfallen. So finde ich eine recht scharfe Linie mit Wellenlänge 5944, welche mit N_4 zusammenfällt und zwei Maxima, eines bei 6569 und ein breites (6320—6420), welche ziemlich genau die Lage und den Charakter der beiden Maxima des N_3-Bandes besitzen.

§ 4. Aufnahmen in Ultraviolett.

Für die Untersuchung des ultravioletten Teils des Spektrums wurde der Apparat mit einem Quarzfenster versehen. Das durch Anregung mit Wehneltkathodenstrahlen erzeugte Leuchten wurde mit einem kleinen Quarzspektrographen von Fuess untersucht.

Mit Wehneltkathodenstrahlen wurden die in Tafel IV, 7, 8 reproduzierten Spektrogramme genommen. Das erste ist etwas unscharf, in das andere ist etwas auffälliges, kontinuierliches Licht hineingekommen. Die Linien sind jedoch — besonders an den Originalplatten — gut meßbar. Wegen der typischen Intensitätsverteilung kann man gleich die Linien des typischen

ultravioletten Nordlichtspektrums erkennen, was auch durch die aus den Spektrogrammen gefundenen und in Tab. 2 gegebenen Wellenlängen bestätigt wird.

Tabelle 2.

5230	(N_2)	3712
4706		3577
4278		3536
4059		3503
3995		3370
3914		3288
3804		3160
3756		3137

Fester Stickstoff mit langsamen Kathodenstrahlen angeregt, gibt also von Rot bis Ultraviolett die typischen Züge des Nordlichtspektrums wieder.

Die Farbenänderungen des Nordlichts zeigen, daß das Nordlichtspektrum Änderungen unterworfen ist, und in gewissen Intervallen können wohl Linien vorkommen, die im allgemeinen nicht vorhanden sind. Wenn man aber ein Nordlichtspektrum mit Expositionszeiten von Tagen oder Wochen aufnimmt, bekommt man ein beinahe invariables Spektrum, das ich als *typisches Nordlichtspektrum* bezeichnet habe.

§ 5. Anregungsspannungen für die Banden N_1 und N_2. Wirkung der Strahlendichte.

Schon die ersten Versuche hatten gezeigt, daß die Anregung von N_1 und N_2 eine recht große Spannung forderte, und daß wahrscheinlich N_1 die höchste Anregungsspannung hatte. Weiter stieg die Intensität von N_1 sowohl absolut als relativ zu N_2 sehr rasch mit wachsender Spannung.

Es schien, als ob das Intensitätsverhältnis N_1/N_2 wesentlich eine Spannungsfunktion wäre.

Unter sonst gleichen Umständen wäre es indessen zu erwarten, daß N_1/N_2 sowohl von Spannung als von der auf der Flächeneinheit pro Zeiteinheit fallenden Anzahl Kathodenstrahlen (Strahlendichte) abhängen könnte.

Da die Strahlen sich nicht gleichmäßig über die getroffene Oberfläche verteilen, kann man nicht die Strahlendichte bestimmen.

Wenn der Strahlengang und sonstige Entladungsbedingungen konstant gehalten werden, wird innerhalb gewisser Grenzen

die Strahlendichte dem Entladungsstrom parallel verlaufen. In gewissen Fällen können auch mehr oder weniger kontrahierte Strahlenbündel sich bilden.

Es zeigte sich in der Tat, daß die Strahlendichte einen sehr großen Einfluß auf das Verhältnis N_1/N_2 ausübte.

Für dieselbe Spannung stieg N_1/N_2 sehr rasch mit zunehmender Strahlendichte. In einem Falle, wo der Strahlenbündelniederschlag die Form einer Linie hatte, erreichte ich bei einer mäßigen Spannung von etwa 500 Volt, daß nur N_1 sehr stark exponiert auf der Platte auftrat.

Es war zuerst mein Gedanke, daß man bei Bestimmung von den Intensitätsvariationen von N_1 und N_2 mit Spannung eine genaue Methode für die Fixierung der Anregungsspannungen haben würde. Wegen der großen Veränderlichkeit von N_1/N_2 mit der Strahlendichte konnte ein solches Verfahren — wenigstens bei der vorhandenen Apparatanordnung — nicht in Frage kommen.

Um die Minimalwerte der Anregungspotentiale annähernd finden zu können, habe ich die Spannung allmählich erniedrigt und beobachtet, wenn es nicht mehr möglich war, ein Band mit observierbarer Intensität anzuregen.

In dieser Weise fand ich, daß N_1 bei einer Spannung von etwa 165 Volt verschwand. Unterhalb dieser Spannung bildete sich ein breites, diffuses Band in Grün und Gelb. Das N_2-Band, das bei dieser Spannung noch recht stark war, konnte unterhalb einer Spannung von etwa 78 Volt nicht mehr bemerkt werden. Gleichzeitig mit der Abnahme der N_1- und N_2-Intensitäten wurde die Emission des negativen Bandenspektrums erheblich stärker.

Es scheint, als ob eine starke N_1-Emission der Emission von N_2 und den negativen Stickstoffbanden entgegenwirkt.

Diese Intensitätsverhältnisse deuten auch mit Bestimmtheit darauf hin, daß die negativen Stickstoffbanden nicht durch eine Oberflächenverdampfung entstehen, denn bei sehr konzentriertem Strahlenbündel sollte man die größte Verdampfung erwarten, dann aber kann N_1 das ganze Spektrum dominieren, so die Intensität der negativen Stickstoffbanden verschwindend klein wird.

Mit Rücksicht auf die Genauigkeit der gefundenen minimalen Anregungsspannung müssen wir erinnern, daß die ganze

gemessene Entladungsspannung nicht mit Sicherheit die effektive Spannung der Kathodenstrahlen mißt. Wenn der feste Stickstoff bei der vorhandenen Temperatur ein guter Isolator ist, so kann je nach den Umständen die Stickstoffschicht sich mehr oder weniger stark negativ aufladen, was eine Verminderung der effektiven Spannung verursacht.

Dieser Fehler könnte wohl die Minimalspannung von N_2 recht bedeutend beeinflussen. Dagegen sollte dieser Fehler relativ weniger die größere Minimalspannung von N_1 beeinflussen, und wenigstens dies Band muß eine recht große (in der Nähe des gefundenen Wertes liegende) Zündspannung besitzen.

Es wäre dagegen nicht ausgeschlossen, daß die effektive Zündspannung von N_2 beträchtlich unter 78 Volt liegt.

Die erwähnte Fehlerquelle würde man umgehen, wenn man mit photoelektrisch gebildeten Kathodenstrahlen anrege.

Ich habe deshalb auch ein paar Anregungsversuche mit ultraviolettem Licht und Röntgenstrahlen angestellt.

Da es sich hier in erster Linie um die Anregung von N_2 handelt, wird man einen Effekt durch das Nachleuchten der Fläche erkennen.

Bei Anregung mit ultraviolettem Licht brauchte ich einen kondensierten Aluminiumfunken, der gerade vor dem Quarzfenster angebracht war. Das Resultat war negativ, es war kein Nachleuchten zu bemerken.

Röntgenstrahlen dagegen gaben ein Nachleuchten der N_2-Bande.

Die Schicht festen des Stickstoffs ist also ein Phosphor, der aber nicht wie gewöhnliche Phosphore durch ultraviolettes Licht erregt wird, sondern es ist Licht von noch größeren Frequenzen und entsprechend höheren Energiequanten erforderlich, um die Zündung des Phosphors zu bewirken.

§ 6. Die Luminescenz von Luft, Sauerstoff und Ammoniak in festem Zustand.

Da ich die lebhafte Erregbarkeit des festen Stickstoffs und die Übereinstimmung von diesem Leuchten mit dem Nordlicht entdeckt hatte, entstand die wichtige Frage, ob auch die anderen Gase eine ähnliche Erregbarkeit besitzen, welche vielleicht auch für die Deutung des Nordlichtspektrums in Betracht kommen könnten.

Es wurden deshalb zuerst Versuche mit Luft, Sauerstoff und Ammoniak unter Verwendung von Wehneltkathodenstrahlen angestellt.

Feste Luft zeigte denselben Effekt wie Stickstoff, aber mit sehr herabgesetzter Intensität.

Die nachweisbare Wirkung von Sauerstoff war nur eine negative, und es war kein Leuchten von Sauerstoff selbst zu bemerken.

In Übereinstimmung hiermit zeigte es sich, daß fester Sauerstoff nur äußerst wenig angeregt wurde. Sowohl spektroskopisch, als durch Spektralaufnahmen ließ sich ein diffuses, breites Band in Gelb und Grün mit zwei Maxima erkennen, außerdem wurden einige gewöhnliche Sauerstofflinien sehr schwach angeregt. Es war kein Nachleuchten bemerkbar, und der Sauerstoffeffekt hatte überhaupt nichts von dem seltsamen Charakter des Stickstoffeffekts.

Bei den Versuchen mit Ammoniak konnte die Anwendung von flüssigem Wasserstoff nicht in Frage kommen, denn bei der Anregung konnte etwas Ammoniak dissoziiert werden und es würde sich fester Stickstoff niederschlagen können. Wegen des viel höheren Gefrierpunktes könnte man aber mit flüssiger Luft kühlen, wodurch man die Bildung festen Stickstoffs vermeidet.

Ammoniak gab ein ganz schwaches Leuchten von ähnlichem Charakter wie dasjenige von Sauerstoff. Die Aufnahmen zeigten ein gelbes, diffuses Band, und ein Linienspektrum, wo die negativen Stickstoffbanden dominierten. Das bedeutet wohl, daß die Anregung mit einer Dissoziation verbunden ist. Es war kein Nachleuchten zu bemerken.

III. Anregung mit Kanalstrahlen.

§ 7. Experimentelle Anordnung.

Beim Übergang zur Anregung mit Kanalstrahlen war nur eine recht geringe Änderung der Apparatur nötig. Kühlapparat, Gasgefäße und Rohrleitungen blieben dieselben, nur das Entladungsrohr wurde mit dem in Fig. 4 skizzierten Kanalstrahlenrohr ersetzt. Es wurde, wie früher, mit kontinuierlicher Durchströmung gearbeitet. Das Rohr wurde mit einem Induktorium (etwa 10 cm maximaler Funkenstrecke) und einem rotierenden Quecksilberunterbrecher getrieben. Die

Spannung wurde durch eine parallele Funkenstrecke zwischen Kugeln von 1 cm Durchmesser gemessen.

§ 8. Anregung von festem Stickstoff.

Es wurde zuerst Stickstoffdurchströmung verwendet. Wenn die Stickstofffläche mit Stickstoffkanalstrahlen bombardiert wurde, leuchtete sie hell auf. Die Intensität war doch gewöhnlich nicht so groß, wie für Kathodenstrahlen unter günstigen Bedingungen.

Im Spektroskop dominierten die beiden grünen Banden N_1 und N_2, aber bei Kanalstrahlen war in reinem Stickstoff N_2 stets viel stärker als N_1. Die Struktur der beiden Banden war dieselbe wie bei langsamen Kathodenstrahlen.

Bei Erniedrigung der Spannung konnte ich das N_1-Band bis zu einer Spannung von etwa 6000 Volt, N_2 bis etwa 3000 Volt verfolgen.

Mit dem großen Spektrographen wurden drei Aufnahmen mit Spannungen von 5,5—6 mm Funkenstrecke gemacht. Auf der Platte bekam ich N_2 sehr stark, aber selbst mit $2^1/_2$stündiger Expositionszeit war das N_1-Band nur sehr schwach, so daß nur das prinzipale Maximum gut meßbar war.

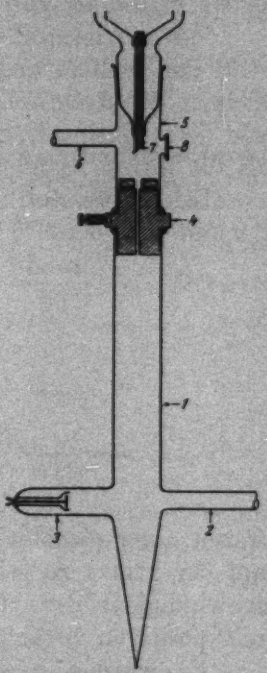


Fig. 4.

Für dieses Maximum ergab sich die Wellenlänge $\lambda = 5556{,}0$ und für N_2 $\lambda = 5228{,}2$ in guter Übereinstimmung mit den bei Kathodenstrahlenerregung gefundenen Werten, wenn der diffuse Charakter der Banden in Betracht genommen wird.

Die negativen Banden waren nicht zu beobachten, obwohl man annehmen darf, daß die auf die Stickstoffschicht fallende Energie ebenso groß wie bei Anregung mit Kathodenstrahlen sei.

Nun weiß man, daß in gasförmigem Stickstoff die negativen Banden durch Kanalstrahlen erregt werden. Es kann sich also nicht in diesem Falle eine Gasschicht an der Oberfläche ge-

bildet haben. Auch diese Tatsache spricht entschieden gegen die Annahme, daß die bei langsamen Kathodenstrahlen erregten negativen Banden durch eine Dampfbildung an der Oberfläche zustande kommen.

Aufnahmen mit dem kleinen Glasspektrographen waren dagegen in Blau und Violett von einer besonderen neuen diffusen Bandenserie beherrscht. Außerdem traten noch einige schwache Linien auf.

Fester Stickstoff wurde auch mit Kanalstrahlen von Wasserstoff und Helium angeregt, und das Spektrum wurde mit dem kleinen Spektrographen aufgenommen. Das erregte Leuchten war jetzt geringer, aber das Spektrum zeigte sowohl $N_1 N_2$ als die diffuse Bandenserie.

Bei Wasserstoffkanalstrahlen wurde mit Spannungen von 2,8 mm und 6 mm Funkenstrecke angeregt. In letztem Falle

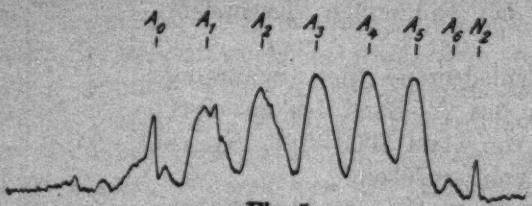


Fig. 5.

waren auch die stärksten negativen Bandenlinien 4278, 3914 auf der Platte zu sehen. Es scheint, als ob eine gewisse Geschwindigkeit der Strahlen notwendig ist, um diese Banden mit positiven Strahlen anzuregen.

Es wurden noch einige Aufnahmen mit Quarzspektrographen aufgenommen, teils mit dem früher benutzten von Fuess, teils mit einem etwas größeren von Hilger.

Tafel IV, Nr. 9 und 10, zeigt zwei Spektren von festem Stickstoff und Stickstoffkanalstrahlen mit dem Quarzspektrographen von Fuess aufgenommen.

Fig. 5 zeigt ein mit dem Mollphotometer aufgenommenes Diagramm des Spektrums Nr. 10.

Tafel IV, Nr. 12, ist dasselbe Spektrum mit dem Hilgerschen Spektrographen aufgenommen.

Spektrum Nr. 11 entspricht Anregung mit Wasserstoff-Kanalstrahlen. Es treten hier auch Wasserstofflinien auf, aber die Maxima der diffusen Banden sind gut erkennbar.

Um die Wellenlänge der diffusen Bandenserie zu charakterisieren, habe ich die Grenzen und das Maximum für jedes Band gemessen. Die Grenze gegen kürzere Wellenlängen ist recht scharf und läßt sich am besten messen.

In Tab. 3 sind als Beispiel die Ergebnisse der Ausmessung zweier Platten — eine von dem kleinen Glasspektrographen und eine von dem Quarzspektrographen von Fuess — gegeben. Außer den diffusen Banden sind noch die auftretenden Linien angegeben.

Tabelle 3.

Stickstofffläche — Stickstoffkanalstrahlen.

Der kleine Glasspektrograph. Platte Imp. Ecl. Ortho. Funke 5 mm. Expositionszeit 30 Minuten.			Quarz-Spektrograph von Fuess. Platte Gev. Sensima. Funke 6 mm. Expositionszeit 35 Minuten.		
Diffuse Banden		Linien	Diffuse Banden		Linien
Grenzen	Max.		Grenzen	Max.	
4905		N_1 und N_2			
4790		4862 (H_β)	4765		
	4610			4600	
4540			4580		
4390			4440		
	4270			4285	
4230			4260		
4120		4058	4135		
	3995			4005	
3955		3997	3975		
		3941			
		3915	3900		
				3760	3804,0
		3881	3715		
		3804			
		3753	3650		3608,8
		3705	3500		3578,0
					3535,6
			3450		3371,1
			3290		3159,9

Es wäre nun denkbar, daß jedes einzelne Band aus dicht aneinander liegenden Linien bestehen könnte. Um dies zu untersuchen, habe ich Aufnahmen auf Rapidplatten mit dem großen Glasspektrographen aufgenommen. Es zeigte sich indessen, daß ein Band sich in einem kontinuierlichen Leuchten ausdehnte.

Die Durchschnittswerte der Grenzen und des Maximums der einzelnen Komponenten der Bandenserie sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Tabelle 4.

(A)-Serien. Fester Stickstoff. Kanalstrahlenerregung.

λ_a	λ_m	λ_e	ν_e	$\Delta\nu_e$	ν_e ber.	μ	m
		4905	20387		20390	2	6
				1517			
4756	4604	4554	21958		21958	3	5
				1610			
4412	4278	4234	23568		23566	4	4
				1653			
4104	3998	3965	25221		25214	5	3
				1733			
3875	3755	3710	26954		26902	6	2
				1775			
3647		3493	28629		28630	7	1
				1766			
3450		3290	30395		30398	8	0

Die vierte Kolonne enthält die Wellenzahlen $(1/\lambda)$ der schärfsten Grenzen. Die fünfte Kolonne gibt die Differenz der Wellenzahlen aufeinander folgender Banden.

Die Differenzen zeigen einen geringen, aber ziemlich regelmäßigen Anstieg gegen höhere Frequenzen.

Die Wellenzahl $\nu_e = 1/\lambda$ läßt sich durch die folgende Formel ausdrücken:

$$\nu_e = 17374 + 1468\,\mu + 20\,\mu^2 \tag{1}$$

Die berechneten Werte, die in sechster Kolonne gegeben sind, stimmen gut mit den observierten überein. Die Unterschiede sind nicht größer als die bei diesen Banden unvermeidlichen Meßfehler.

Der große Wert und die annähernde Konstanz von $\Delta\nu_e$ zeigen, daß man es hier mit Oszillationsbanden zu tun hat. Sie sind für die feste Form charakteristisch, denn sie treten im Nachleuchten auf.

In bezug auf die Frage über die Deutung des Nordlichtspektrums haben diese Versuche gezeigt, daß positive Strahlen (abgesehen von sehr schnellen Wasserstoffstrahlen) nicht das im Nordlicht dominierende negative Bandenspektrum anregen. Dagegen erzeugen sie eine neue Bandenserie, *die nicht im Nordlichtspektrum vorkommt.*

Wenn wir uns auf den Standpunkt meiner Auffassung des Nordlichtes stellen, würde dies mit Bestimmtheit darauf deuten, *daß der überwiegende Teil der Nordlichter durch Elektronenstrahlen verursacht ist.*

§ 9. Anregung von festem Sauerstoff, Ammoniak und Stickstoffoxydul mit Kanalstrahlen.

Fester Sauerstoff mit Sauerstoffkanalstrahlen angeregt, gab ein Leuchten, das noch schwächer war als bei der Anregung mit Kathodenstrahlen. Es wurde mit Spannungen zwischen 2 und 6 mm Funken versucht. Obwohl es mit dem kleinen lichtstarken Spektrographen 2 Stunden exponiert wurde, erhielt ich nur einige sehr schwache Sauerstofflinien (4645, 4588, 4416, 4347, 4097, 4070).

Festes Ammoniak mit flüssiger Luft gekühlt, wurde sowohl mit Kanalstrahlen im Ammoniakstrom als mit Stickstoff-Kanalstrahlen angeregt. Die Spannung variierte bis zu 6 mm Funke. Das Leuchten war in allen Fällen äußerst schwach. Im Spektroskop war ein breites diffuses Band in Gelb und Grün und H_β sichtbar.

Fester N_2O wurde durch Kühlung mit flüssiger Luft unter reduziertem Druck gebildet. Die Kanalstrahlen wurden im N_2O-Strom hervorgebracht. Die Spannung variierte bis zu 7 mm Funke. Das erreichte Leuchten war äußerst schwach.

Etwas schwaches, diffuses Licht in Grün konnte im Spektroskop gesehen werden. Mit dem kleinen lichtstarken Glasspektrographen wurde mit breitem Spalt $2^1/_4$ Stunden exponiert. Es war aber keine Wirkung auf der Platte zu bemerken. Es ist in dieser Verbindung von Interesse zu bemerken, daß durch Anregung festen Stickstoffs die N_1- und N_2-Banden durch Expositionszeiten von etwa 1 Minute mit normaler Schwärzung herauskommen.

§ 10. Anregung von festen Mischungen von Argon und Stickstoff mit Kanalstrahlen.

Wie früher erwähnt, würde meine Deutung des Nordlichtspektrums mit sich führen, daß die Nordlichtlinie (5577) und das N_1-Band verschiedene Erscheinungsformen desselben Effektes sein sollten.

Man könnte vielleicht denken, daß die größere Schärfe der Nordlichtlinie auf Temperaturunterschieden beruhen könnte. Dadurch wäre indessen die Schwierigkeit nicht überwunden, denn in dem Falle müßte die Schärfe der Nordlichtlinie von der Höhe abhängen. Sie scheint aber immer scharf zu sein. Außerdem zeigt die Anregung von festem Stickstoff, daß bei Erniedrigung der Temperatur bis zu derjenigen des flüssigen Heliums [1]) die Struktur und Breite von N_1 praktisch unverändert bleiben.

Meine Deutung des Nordlichtspektrums führt also zu dem Schluß, *daß das N_1-Band bei abnehmender Teilchengröße sich kontrahieren muß und schließlich mit der Nordlichtlinie zusammenfallen.*

Nun habe ich zwar verschiedene Versuche gemacht, einen pseudogasförmigen Zustand zu reproduzieren [2]), aber bis jetzt habe ich nur ein Verfahren gefunden, das gestattet, die Verhältnisse der oberen Atmosphärenschichten mit einer gewissen Annäherung zu reproduzieren.

Das Verfahren besteht darin, daß ich die Stickstoffpartikeln in eine feste Masse von inaktivem Gas einlagere. Dies läßt sich einfach in der Weise machen, daß ich ein Gemisch von inaktivem Gas und Stickstoff auf der kalten Fläche kondensiert.

Solange die Konzentration von Stickstoff überwiegend ist, hat die Schicht den Charakter von Stickstoff, in welchem Partikeln von inaktivem Gas eingelagert sind. Wenn dagegen die Konzentration von Stickstoff unter eine gewisse Grenze sinkt, wird die Schicht aus Stickstoffpartikeln bestehen müssen, die in fester „inaktiver" Substanz eingelagert sind, und die durchschnittliche Größe wird mit abnehmender Stickstoffkonzentration abnehmen.

Bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff kann praktisch nur Argon als inaktives Gas in Frage kommen.

Das benutzte Argon war am Physikalischen Institut der Philipsgesellschaft hergestellt und gereinigt, und war mir von Hrn. Dr. C. A. Crommelin freundlichst zur Verfügung gestellt.

Zuerst wurde festes Argon ohne Zusatz von Stickstoff angeregt, und zeigte ein recht lebhaftes Leuchten.

1) L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes, W. H. Keesom, a. a. O.
2) Vid. selsk. Skrift. Mat. Nat. Kl. Nr. 13, 1924.

Im Spektroskop war besonders eine Linie im Gebiet des N_1-Bandes sehr stark, und eine schwache Linie erschien, welche sich als identisch mit N_2 erwies. Außerdem traten einige Linien in Blau auf. Es war ein Nachleuchten, das unter diesen Umständen nur die N_2-Linie zeigte.

Eine mit dem großen Spektrographen gemachte Aufnahme ist in Taf. III, 5 gegeben.

Man sieht, daß jetzt die Linie im N_1-Gebiet im Spektrum dominiert, und daß sie das Aussehen einer etwas breiten Linie hat.

Es war mir klar, daß das angeregte, starke Leuchten nicht von Argon selbst, sondern von den geringen Beimischungen von Stickstoff stammte, und daß die Linie im N_1-Gebiet — wie vorausgesagt — als eine kontrahierte Form des N_1-Bandes anzusehen wäre.

Diese Annahme wurde schon durch das Auftreten von N_2 im Nachleuchten gestützt, wurde aber durch Anregung von Schichten mit wachsendem Stickstoffgehalt einwandfrei nachgewiesen.

Die Ausmessung der Platte ergab die folgenden Wellenlängen:

Tabelle 5.

Bezeichnung	λ
N_1	5605,2
	5293,5
N_2	5231,6
α_6	4880,2
β_6	4766,1
ϑ_6	4681,5
α_5	4521,8
β_5	4472,8
β_4	4234,1
α_4	4207,1

Wie wir sehen, fällt die kontrahierte N_1-Linie mit keinem der drei Maxima des N_1-Bandes zusammen, die Kontraktion mußte also mit einer Verschiebung verbunden sein.

Dies wurde auch durch die Versuche bestätigt. Durch Anregung von Schichten mit 0,5, 1,5, 8 Proz. Stickstoff erhielt ich eine geringe, aber meßbare Verschiebung, und eine Schicht mit 15 Proz. Stickstoff ergab für N_1 die Wellenlänge 5593,9,

oder eine Verschiebung von 12 Å.-E. Die Linie verschob sich in die Richtung von dem Hauptmaximum des N_1-Bandes und sollte also als eine kontrahierte und verschobene Form des Hauptmaximums angesehen werden.

Die genauere Abhängigkeit der Verschiebung von der Konzentration wird später unter der Beschreibung der Anregung mit schnellen Kathodenstrahlen näher erörtert.

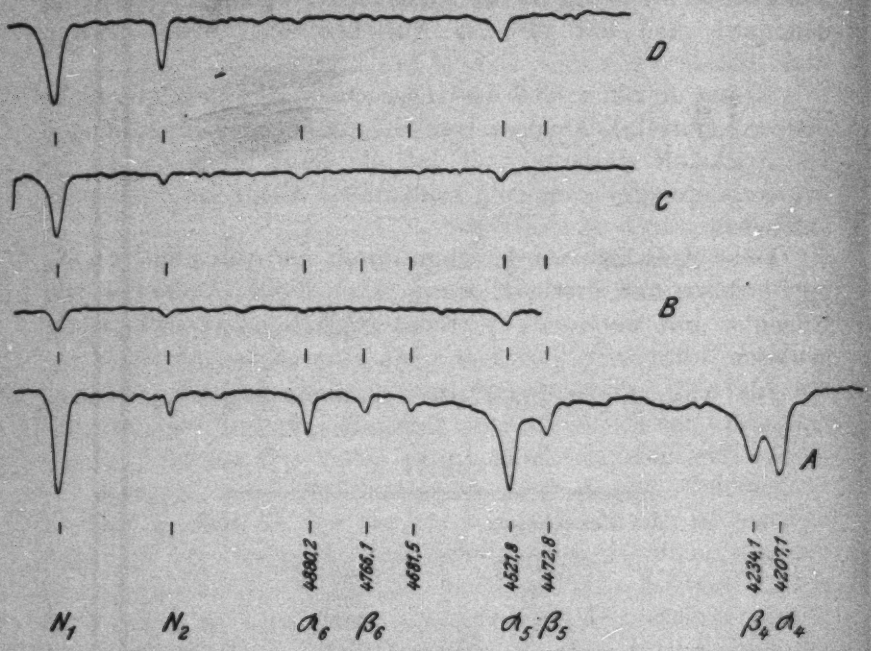


Fig. 6.

Besonders interessant ist auch die Änderung der Intensitäten mit variierender Stickstoffkonzentration, welche genauer mit dem kleinen Spektrographen studiert wurde.

Solange die Stickstoffmenge überwiegt, ist bei Kanalstrahlenerregung die Intensität von N_1 klein im Vergleich mit N_2.

Wenn aber die Stickstoffkonzentration gegen 0 abnimmt, wächst das Verhältnis N_1/N_2 sehr rasch. Diesen Effekt sieht man sehr deutlich aus den photometrischen Kurven Fig. 6, welche Aufnahmen von verschiedenen, aber kleinen Stickstoffkonzentrationen entsprechen.

Kurve (*A*) entspricht dem „reinen" Argon, das nur Spuren von Stickstoff enthält. Kurve *B*, *C*, *D* entsprechen Konzentrationen von 0,5, 1,5 und 3 Proz. Stickstoff. In (*A*) ist N_1 in der Tat sehr überexponiert, während N_2 äußerst schwach ist. Für 3 Proz. ist noch N_1 bedeutend stärker als N_2, aber doch von einigermaßen demselben Schwärzungsgrad.

Für etwa 15—20 Proz. sind sie ungefähr von derselben Stärke, für größere Konzentrationen dominiert N_2.

Ohne Änderung der Strahlendichte wird also die Intensität von N_1 relativ zu N_2 mit abnehmender Teilchengröße des Stickstoffs zunehmen, und bei sehr kleinen Partikeln dominiert N_1 gerade wie im Nordlichtspektrum. Die dominierende Stärke von der Nordlichtlinie ist also eine notwendige, durch die Experimente sich ergebende Folge meiner Deutung des Nordlichtspektrums.

Wie es aus dem Spektrogramm Taf. III *B*, Nr. 2 und Fig. 6, Kurve (*A*), hervorgeht, bekommt man durch Kanalstrahlenanregung von Argon, das Spuren von Stickstoff enthält, einige recht hervortretende Linien in Blau, welche sehr nahe die Lage der diffusen (*A*)-Banden haben.

Aufnahmen mit einem Quarzspektrographen zeigten, daß sie sich bis ins Ultraviolett erstreckten.

Sie bilden in der Tat zwei Bandenserien, die wir mit (α) und (β) bezeichnen.

Die (α)- und (β)-Serien sind in den Tabb. 6 und 7 gegeben.

Tabelle 6.

λ_a	ν_a	$\Delta\nu_a$	ν_a (ber.)	λ_e (A)	μ	m
4880	20492		20506	4905	2	6
		1617				
4523	22109		22109	4554	3	5
		1661				
4207	23770		23754	4234	4	4
		1669				
3931	25439		25440	3965	5	3
		1735				
3680	27174		27168	3710	6	2
		1761				
3456	28935		28937	3493	7	1
		1796				
3254	30731		30748	3290	8	0

Tabelle 7.

λ_β	ν_β	$\Delta\nu_\beta$	λ_B	μ	m
4766	20982		4766	2	6
		1374			
4473	22356		4470	3	5
		1262			
4234	23618		4240	4	4
		1445			
3990	25063		3996	5	3
		1561			
3756	26624			6	2

Die α-Serie steht in enger Beziehung zu der diffusen (*A*)-Serie. Zu jeder α-Linie gehört ein, etwas gegen längere Wellen verschobenes, diffuses (*A*)-Band. Um dies zu zeigen, sind die Wellenlängen der kurzwelligen Enden jedes (*A*)-Bandes in Tab. 6 angegeben.

Die Frequenzen lassen sich annähernd durch die folgende Formel ausdrücken:

$$\nu_a = 17423 + 1500\,\mu + 20{,}7\,\mu^2 \tag{2}$$

Die aus dieser Formel berechneten Frequenzen sind in der vierten Kolonne von Tab. 6 gegeben. Die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Werten entspricht ungefähr der Meßgenauigkeit. Wegen des diffusen Charakters der Linien und der geringen Dispersion des Quarzspektrographen können Fehler von 2—3 Å-Einheiten vorkommen.

Der enge Zusammenhang zwischen (*A*) und (α) geht auch aus ihren Intensitäten und Frequenzformeln hervor. In einem (ν, μ)-Diagramm wurden die beiden Serien als parallellaufende und nahe aneinander liegende Linien abgebildet.

In ähnlicher Weise wie das N_1-Band sich bei abnehmender Stickstoffkonzentration kontrahiert und verschiebt, *kann man hier die (α)-Serie als eine kontrahierte und verschobene Form der (A)-Serie ansehen.*

Aus der nahen Beziehung zwischen der (A)- und (α)-Serie läßt sich wenigstens schließen, *daß die (α)-Serie von den im Argon vorhandenen Spuren von Sstickstoff emittiert wird.*

In ähnlicher Weise fällt die (β)-Serie mit einer von reinem Stickstoff emittierten und von schnellen Kathodenstrahlen angeregten Serie (B) zusammen. Diese etwas diffuse Serie wird später näher beschrieben. Um sofort den Zusammenhang mit

der (β)-Serie klarzulegen, haben wir in Tab. 7 die Wellenlängen der (B)-Serie angegeben.

Beim Übergang von (B) zu der (β)-Serie tritt, wie früher, eine Kontraktion, aber keine merkbare Verschiebung der einzelnen Banden ein.

Obwohl also die feste Argonschicht nur Spuren von Stickstoff enthält, *ist die Erregbarkeit von festem Stickstoff so groß, daß das Stickstoffleuchten das ganze Spektrum dominiert.* Wenigstens alle Linien, die mit einiger Stärke auftreten, gehören dem Stickstoff.

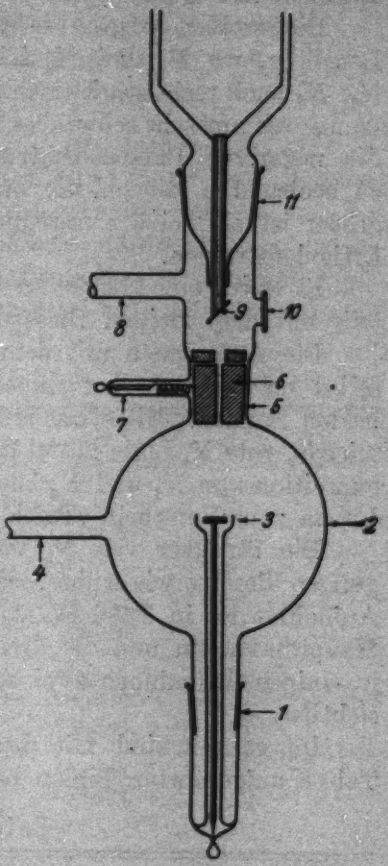


Fig. 7.

IV. Anregung mit schnellen Kathodenstrahlen.

§ 11. Apparatur.

Das Kühlgefäß und das Rohrsystem waren wesentlich dieselben wie bei den früheren Versuchen, nur wurde ein anderes Entladungsrohr angesetzt.

Das Rohr ist in Fig. 7 skizziert. Die Strahlen gingen von der Kathode (3) in der Mitte eines kugelförmigen Gefäßes (2) durch die Bohrung des Metallkonus (6). Dieser Konus diente als Anode.

Es wurde, wie früher, mit kontinuierlichem Gasstrom gearbeitet.

Als Stromquelle für die Entladung diente ein Induktorium mit Glühkathoden-Gleichrichter. Die Spannung wurde durch einen Parallelfunken gemessen.

Eine gute Gleichrichtung ist wichtig, denn mit dem durchbohrten Metallkonus als Kathode bekommt man Kanalstrahlen, welche sich mit den Kathodenstrahlen vermischen.

§ 12. Fester Stickstoff durch schnelle Kathodenstrahlen angeregt.

Die Spannung variierte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 2,5—5 mm Funke.

Die Strahlen erregten die Stickstoffschicht zu sehr intensivem Leuchten, wo N_1 und N_2 sehr stark und die roten Banden N_3, N_4 auch recht stark erschienen. Im anderen Teil des Spektrums war nur sehr schwaches Leuchten bemerkbar. Die Linien des negativen Bandenspektrums von Stickstoff waren nicht zu beobachten, obwohl die Strahlenenergie unzweifelhaft jetzt größer ist als bei der Anregung mit den langsamen Wehneltkathodenstrahlen.

Es wurde eine Reihe von Aufnahmen teils mit dem großen, teils mit dem kleinen Glasspektrographen gemacht.

Die Aufnahmen mit dem großen Spektrographen zeigten selbst bei recht starker Exposition von N_1 und N_2 nur diese beiden Banden. Mit etwas stärkerer Exposition zeigte sich die scharfe, rote N_4-Linie (Tafel III, 7), und bei sehr starker Überexposition von N_1 und N_2 kamen noch einige andere schwache Linien zum Vorschein (Tafel III, 8).

Die Struktur von N_1 war unter diesen Anregungsbedingungen dieselbe wie früher. Eine mit Telenegative genommene Aufnahme ist in Tafel IV (1) gegeben und zeigt deutlich das Hauptmaximum und die drei Nebenmaxima. Für N_2 waren in einigen Aufnahmen zwei aneinander liegende Komponenten sichtbar.

Im ganzen sind mit dem großen Spektrographen die in Tab. 8 aufgeführten Linien beobachtet.

Tabelle 8.

λ	Bezeichnung	λ	Bezeichnung
(6726,8)?		(5286,4)?	
(6364,0)?	N_3	5230	N_2
6180,6		5214	
5945,4	N_4	(4795,4)	C_4'
5700,1		4782,3	C_4
5660	c	(4500,1)	C_5'
5618	b N_1	4489,4	C_5
5556	a	(4226,0)	C_6

Die Linien in Blau gehören einer Serie von Dubletten, die wir mit (C, C') bezeichnen werden (Tafel III, Nr. 8). Diese

Serie ist bei der Temperatur des flüssigen Heliums[1]) besonders stark und schön entwickelt und streckt sich von Rot bis Ultraviolett. Die Wellenzahlen sind durch die Formeln (3) verknüpft:

$$(3)\qquad \begin{cases} C\text{-Serie} & \nu = 15645 + 1270{,}7\,\mu + 11{,}2\,\mu^2 \\ C'\text{-Serie} & \nu' = 15601 + 1270{,}7\,\mu + 11{,}2\,\mu^2 \\ & \mu = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ 4,\ 5,\ 6,\ 7\ \ldots \end{cases}$$

Unter gewissen Umständen, die ich noch nicht näher erkannt habe, bekommt man noch eine Reihe von Banden, deren einzelne Komponente so diffus sind, daß sie nur bei geringer Dispersion den Eindruck von diffusen Linien geben.

Die in Tab. 9 gegebenen Wellenlängen entsprechen einer mit dem kleinen Glasspektrographen auf panchromatischer Platte gemachten Aufnahme.

Tabelle 9.

λ	Symbol	ν	μ
6565	N_3		
6377			
5950			
N_1			
N_2			
4944	B'	20226	1
4772	B	20955	2
4601	B'	21734	
4470	B	22371	3
4334	B'	23073	
4240	B	23585	4
4172			
4105	B'	34360	
3996	B	25025	5
3893			
3804			

Wegen des diffusen Charakters der Linien können Fehler von einigen Å-Einheiten vorkommen.

Innerhalb der Fehlergrenze gilt die Beziehung:

$$\nu_{B'}(\mu) - \nu_B(\mu) = \text{konst. (unabhängig von } \mu)$$

Man darf also die beiden Serien als eine Dublettenserie betrachten. Es ist jedoch zu bemerken, daß die B-Serie, wie erwähnt, mit der β-Serie zusammenfällt, die β-Serie ist aber *nicht* durch eine der B'-Serie entsprechende β'-Serie begleitet.

1) L. Vegard, H. Kamerlingh Onnes und W. H. Keesom, a. a. O.

§ 13. Feste Gemische von Argon und Stickstoff mit schnellen Kathodenstrahlen angeregt.

Schnelle Kathodenstrahlen erregten auf einer Argonschicht ein noch intensiveres Leuchten als die Kanalstrahlen.

Das Leuchten zeigte erstens die kontrahierte und verschobene N_1-Linie sehr stark und die N_2-Linie (oder Liniengruppe) relativ schwach. Außerdem ergab sich jetzt ein Spektrum reich an Linien, deren Charakter in interessanter Weise mit dem Stickstoffgehalt variierte.

§ 14. Die Variation von N_1 und N_2 mit der Stickstoffkonzentration. Der Transformations- und Verschiebungseffekt.

Wegen der großen Lichtstärke war die Erregung mit schnellen Kathodenstrahlen sehr bequem für die genauere Untersuchung der schon früher erwähnten und zuerst bei der Kanalstrahlenerregung entdeckten Verschiebung und Kontraktion der N_1-Bande.

Die erste Serie von Aufnahmen von Schichten variierender Zusammensetzung ist auf Tafel IV (2—6) wiedergegeben. Man kann hier auf der Platte sowohl Kontraktion als Verschiebung direkt ohne genauere Ausmessung sehen.

Zwei andere Serien von Aufnahmen, welche variierenden Stickstoffkonzentrationen entsprechen, sind auf Tafel V (1—4) und V (5—10) wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Ausmessung der N_1- und N_2-Banden sind in Tab. 10 zusammengestellt. Bei einigen Aufnahmen besteht N_2 aus 2 oder 3 Komponenten.

Das größte Interesse knüpft sich an die besondere Transformation des N_1-Bandes.

Denken wir uns, daß wir von reinem, festem Stickstoff ausgehen und das Leuchten von Schichten mit allmählich wachsendem Argongehalt studieren, so finden wir, daß das ganze N_1-Band durch Zusatz von Argon sofort anfängt seine Lage zu ändern.

Gleichzeitig nimmt die Intensität der beiden Nebenmaxima ab. Eine Fläche, welche noch 53 Mol.-Proz. Stickstoff enthält, emittiert noch die Nebenmaxima mit merklicher Intensität (Tafel IV, Nr. 2).

Bei 36 Proz. sieht man vielleicht noch das eine Nebenmaximum. Unterhalb 25 Proz. Stickstoff verschwindet auch dies.

Tabelle 10.

N_1 und N_2 emittiert von Stickstoff-Argon-Mischungen.
Schnelle Kathodenstrahlen.

Spektrogramm	% Stickstoff	N_1			N_2		
		a	b	c	a	b	c
Tafel IV, Nr. 6	Spuren	5607,6			schwach	schwach	
„ IV, „ 5	Spuren	5605,5			schwach	schwach	
„ IV, „ 4	1	5603,3			5225,8		
„ IV, „ 3	36	5581,2			5226,5		
„ IV, „ 2	53	5573,9	5655,9	5699,9	5222,9		
	Spuren	5608,5				5221,8	
„ V, „ 1	Spuren	5608,8			5239,7	5226,1	5210,0
„ V, „ 2	0,1				5231,5	5223,9	5211,4
„ V, „ 3	1	5606,6			5231,8	5222,5	
„ V, „ 4	14	5592,9			5233,1	5223,2	
„ V, „ 5	4,5	5602,6				5220,4	
„ V, „ 6	12,5	5594,2			5229,9	5219,7	
„ V, „ 7	22,5	5586,8			5231,2	5221,1	
„ V, „ 8	28,1	5584,3	5666		5232,1	5220,6	
„ V, „ 9	37,2	5581,0	5653,1		5230,4	5220,0	
„ V, „ 10	56,9	5573,1	5649		5229,7	5219,1	

Gleichzeitig verschärft sich bei abnehmender Konzentration das Hauptmaximum und erhält den Charakter einer Linie (Tafel IV, Nr. 5 u. 6, Tafel V, Nr. 1 u. 5), und die Intensität von N_1 im Verhältnis zu N_2 wird ganz dominierend.

Die Transformation und Bewegung des N_1-Bandes mit der Konzentration sind in Fig. 8 illustriert.

Man sieht, daß die Kerne des Hauptmaximums aus zwei beinahe geradlinigen Teilen besteht.

Diese Tatsache deutet darauf hin, daß man es hier mit zwei Effekten zu tun hat. Es kommen hier zwei Einflüsse in Betracht, erstens eine Verminderung der Partikelgröße, zweitens eine spezifische Wirkung des Argons.

Nun ist es klar, daß so lange das Argon nicht in überwiegenden Mengen vorhanden ist, kann man nicht von kleinen eingebetteten Stickstoffpartikeln sprechen, und eine Wirkung der Partikelgröße kommt nicht in Frage.

Die Variation, welche dem geradlinien Teil von 0—80 Proz. Argon entspricht, muß also einer spezifischen Wirkung des Argons zugeschrieben werden.

Erst wenn der Stickstoffgehalt unter 20 Proz. sinkt, tritt eine Wirkung der Verminderung der Partikelgröße ein, die sich zu der spezifischen Wirkung addiert.

Eine physikalische Erklärung dieser Effekte kann ich noch nicht geben, und sie scheinen bisher recht unverständlich.

Der eine von diesen Effekten ist eine notwendige Folge meiner Deutung des Nordlichtspektrums und war schon vorausgesagt. *Die Existenz des Verschiebungs- und Kontraktions-*

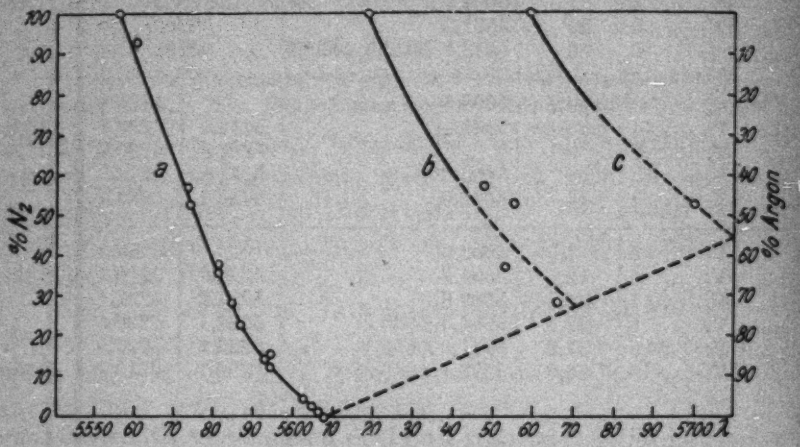


Fig. 8.

effektes ist also als eine recht sonderbare Bestätigung meiner Nordlichttheorie anzusehen.

Die Versuche aber gestatten keinen quantitativen Vergleich mit der Nordlichtlinie. Denn die Stickstoffpartikeln sind in einer Masse eingebettet, die zwar aus einem inaktiven Gas besteht, diese inaktive Masse übt jedoch auf das betreffende Band eine spezifische Wirkung aus.

Da die beiden Effekte zusammenwirken, bewegt sich das Hauptmaximum an der Nordlichtlinie vorbei, und die Grenzlage der N_1-Linie bei verschwindender Konzentration fällt mit der Nordlichtlinie nicht zusammen.

Könnte man aber eine Substanz finden, die eine verschwindend geringe spezifische Wirkung ausübte, so würde man erwarten müssen, daß die Grenzlage des N_1-Bandes annähernd mit der Nordlichtlinie zusammenfiel.

Versuche bei der Temperatur von flüssigem Helium, welche der Verfasser zusammen mit Kamerlingh Onnes

und Keesom[1]) ausgeführt hat, zeigen in der Tat, daß festes Neon annähernd diese Bedingung erfüllt.

Dies ist aus der Kurve Fig. 9 ersichtlich, welche die Variation der Wellenlänge des prinzipalen N_1-Maximums mit der Stickstoffkonzentration in Neongemischen wiedergibt.

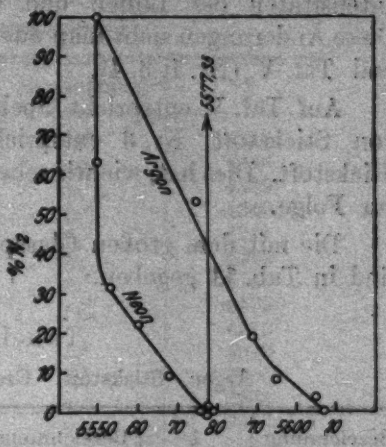


Fig. 9.

Geht man von reinem Stickstoff aus, so sieht man, daß die Kurve zuerst annähernd senkrecht geht bis die Stickstoffkonzentration zu etwa 30 Proz. gesunken ist. Dann fängt eine Bewegung des prinzipalen Maximums in der Richtung der Nordlichtlinie an. In diesem Falle kann man recht bedeutende Mengen von inaktiver Substanz zusetzen, ohne daß die Lage des Maximums merklich geändert wird.

Wenn aber die Konzentration des Stickstoffs unter eine gewisse Grenze sinkt, kann man das System als Stickstoffpartikeln, die in Neon eingelagert sind, auffassen, und es kann eine Wirkung der Partikelgröße eintreten.

In diesem Falle ist die Grenzlage etwa 5578, und fällt also ziemlich genau mit der Nordlichtlinie zusammen. Da wohl auch Neon nicht ganz ohne spezifische Wirkung ist, darf man keine absolut genaue Übereinstimmung erwarten.

Wir können das Resultat so ausdrücken: *In dem Maß, in welchem die spezifische Wirkung des festen Edelgases verschwindet, nähert die Grenzlage der N_1-Linie sich derjenigen der grünen Nordlichtlinie.*

§ 15. Bandenserien und andere Linien, die von festen Stickstoff-Argongemischen emittiert werden.

Festes Argon, das kleine Stickstoffmengen enthält, mit schnellen Kathodenstrahlen bombardiert, gibt eine bedeutende Anzahl Linien.

1) a. a. O.

Diese Linien sind bei sehr geringer Stickstoffkonzentration sehr scharf, werden aber bei zunehmender Konzentration diffuser und breiter, und gleichzeitig ändern sich die relativen Intensitäten der Linien und das Aussehen des Spektrums. Diese Änderungen sieht man aus den Spektren Taf. IV (Nr. 2—6) und Taf. V (Nr. 1, 3, 4).

Auf Taf. V entspricht Spektrum Nr. 1 Argon mit Spuren von Stickstoff, Nr. 3 entspricht einem Zusatz von 1 Proz. Stickstoff. Dies hat, wie wir sehen, eine Änderung des Spektrums zur Folge.

Die mit dem großen Glasspektrographen erhaltenen Linien sind in Tab. 11 gegeben.

Tabelle 11.

Argon. Stickstoff. Großer Glasspektrograph.

Bezeichnung	λ	Bezeichnung	λ	Bezeichnung	λ
	6720,6		5402,4		4563,1
ϑ_{10}	6626,5	$\varepsilon_1^{\,0}$	5399,9	$\varepsilon_2^{\,3}$	4555,5
	6481,5		5294,9		4523,6
	6384,9		5255,4	$\varepsilon_3^{\,0}$	4512,5
γ_5	6300,5		5164,6		4474,2
	6173,5	$\varepsilon_1^{\,2}$	5118,3		4451,8
δ_8	6079,0	$\varepsilon_0^{\,6} = \delta_6$	5096,3	$\varepsilon_2^{\,4}$	4445,2
ϑ_9	6015,7	ϑ_7	5063,0		4432,1
$\varepsilon_0^{\,0}$	5971,1	$\varepsilon_1^{\,3}$	(4987)		4408,1
$\varepsilon_{-1}^{\,4}$	5954,5	$\varepsilon_2^{\,0}$	4920,7	$\varepsilon_3^{\,1}$	4399,2
	5936,9		4882,3	ϑ_5	4352,5
	5909,4	$\varepsilon_1^{\,4}$	4861,5	$\varepsilon_2^{\,5}$	4339,2
	5888,3	$\varepsilon_2^{\,1}$	4793,3		4320,7
$(\varepsilon_{-1}^{\,5})\,?\ \varepsilon_0^{\,1}$	5801,7		4762,8	γ_1	4309,4
γ_4	5742,4		4756,6	$\varepsilon_3^{\,2} = \gamma_1'$	4291,4
	5699,9	$\gamma_2 \left\{ \varepsilon_1^{\,5} \right.$	4742,8		4247,4
γ_4'	5680,7		4730,2	$\varepsilon_2^{\,6}$	4238,6
	5655,9	$\gamma_2' = \delta_5$	4707,6		4209,3
$\varepsilon_0^{\,2}$	5645,4	ϑ_6	4683,3	$\varepsilon_3^{\,3}$	4187,6
δ_7	5548,1	$\varepsilon_2^{\,3}$	4671,5		4115,5
$\varepsilon_0^{\,3} = \vartheta_8$	5501,6		4652,4	$\varepsilon_3^{\,4}$	4089,6
	5462,6	$\varepsilon_1^{\,6}$	4635,3		3994,7
	5430,6		4625,8		3914,4

In Tab. 12 sind die Linien angegeben, welche auf einem mit dem kleinen Glasspektrographen aufgenommenen Spektrum erhalten sind. Das Spektrum entspricht einer Argonschicht mit 5 Proz. Stickstoff. Diese Tabelle enthält, wie man sieht,

noch einige Linien, die früher mit der größeren Dispersion nicht beobachtet waren.

Tabelle 12.

Kleiner Glasspektrograph.

Bezeichnung	λ	Bezeichnung	λ
$\varepsilon_{+1}{}^{0}$	6654	$\varepsilon_{3}{}^{0}$	4514
	6436	$\varepsilon_{3}{}^{4}$	4446
$\varepsilon_{+1}{}^{2}$	6293	$\varepsilon_{3}{}^{1}$	4399
	6173	$\varepsilon_{2}{}^{5}$	4340
	5972	$\varepsilon_{3}{}^{2}$	4291
	5807	η_{2}	4248
	5754	$\varepsilon_{3}{}^{3}$	4187
N_1	5603	$\varepsilon_{4}{}^{0}$	4163
$\delta_2\,(\varepsilon_0{}^{3}\,?)$	5501		4113
$\varepsilon_{1}{}^{0}$	5403	$\varepsilon_{3}{}^{4}$	4090
N_2	5228	$\varepsilon_{3}{}^{5}$	3996
$\varepsilon_{1}{}^{2}$	5117	$\varepsilon_{4}{}^{2}$	3963
ϑ_7	5062	η_{3}	3918
$\varepsilon_{1}{}^{3}$	4987	$\varepsilon_{4}{}^{3}$	3871
$\varepsilon_{2}{}^{0}$	4922	$\varepsilon_{5}{}^{0}$	(3858)
$\varepsilon_{1}{}^{4}$	4863		(3802)
$\varepsilon_{2}{}^{1}$	4794	$\varepsilon_{4}{}^{4}$	3782
	4711	$\varepsilon_{5}{}^{1}$	3765
ϑ_6	4677	$\varepsilon_{4}{}^{5}$	3696
η_1	4631 (?)	η_4	3624
$\varepsilon_{2}{}^{3}$	4556		

Endlich ist noch eine Reihe von Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen und bei verschiedenen Konzentrationen gemacht worden. Diese Aufnahmen zeigen, daß Linien und Banden auch im ultravioletten Teil auftreten. Das Spektrum endet aber ganz plötzlich bei etwa 2950 Å.-E.

In Taf. III, Nr. 9—14, sind einige Spektren reproduziert. Nr. 9 entspricht dem „reinen" Argon.

Nr. 10, 11, 12, 13 und 14 entsprechen Konzentrationen von 0,24, 4,7, 4,7, 10, 21 Proz. N_2 und sind mit einem etwas größeren Hilgerspektrographen aufgenommen. Nr. 12 ist eine Aufnahme des Nachleuchtens. Die photometrische Kurve einer solchen Aufnahme des Nachleuchtens ist in Fig. 10 gegeben. Man bemerkt bei Zusatz von Stickstoff besonders einige diffuse, regelmäßig liegende Banden, die in Ultraviolett gewöhnlich mit dominierender Stärke auftreten. Sie bilden in der Tat zwei diffuse Bandenserien, die wir mit η und ζ bezeichnen wollen.

Eine ausführlichere Zusammenstellung wird später in „The Communications of the Leiden Laboratory" erscheinen, wir geben hier nur beispielsweise in Tab. 13 die von Spektrogramm Nr. 13, Taf. III, gefundenen Wellenlängen.

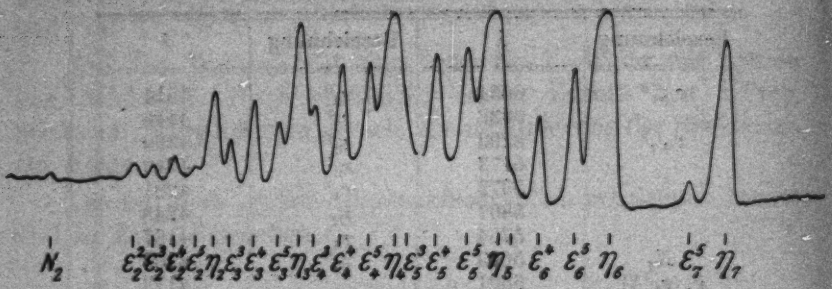


Fig. 10.

Tabelle 13.

Quarzspektrograph.

Bezeichnung	λ	Bezeichnung	λ
η_2	4248	ε_5^3	3593
ε_3^3	(4187)	ε_5^4	3516
ζ_3	4159	ζ_5	3496
	4115	ε_5^5	3439
ε_3^4	4086	η_5	3377
ε_3^5	3997	ε_6^3	3342
η_3	3919	ε_6^4	3280
$\varepsilon_4^3\,(\varepsilon_3^0)$	3863	ζ_6	3235
ζ_4	3802	ε_6^5	3210
ε_4^4	(3783)	η_6	3153
	(3747)	ε_7^5	(3123)
ε_4^5	3693	ε_7^5	3008
η_4	3631	η_7	2953

§ 16. Serienverband der Linien.

Wenn man zu der Deutung der gefundenen Spektren übergeht, wäre die Annahme naheliegend, daß die Spektren wesentlich die Linien der gewöhnlichen Argonspektren enthielten.

Es zeigte sich, daß unter den vielen Argonlinien wohl einige so nahe mit unseren Linien zusammenfielen, daß die Differenz unter der Fehlergrenze war, aber für die meisten Linien — und besonders für die stärkeren — war eine Identifizierung mit Argonlinien ausgeschlossen.

Da ich schon für reinen, festen Stickstoff Bandenserien entdeckt hatte, war es naheliegend, nach ähnlichen Bandenserien in dem Leuchten von Argon-Stickstoffgemischen zu suchen. Die große Variabilität der Spektren war für diese Analyse sehr wertvoll.

Im Leuchten von Argon mit Spuren von Stickstoff (Spektr. Nr. 1, Taf. V) ließ sich bald erkennen, daß einige der stärksten Linien Bandenserien von einfachem Bau bildeten.

Diese Serien habe ich mit ϑ, γ, γ', δ bezeichnet.

Tabelle 14.

	μ	λ beob.	ν beob.	$\Delta\nu$ beob.	ν ber.	m
ϑ	1	6625,6	15090		15091	10
	2	6015,6	16623	1533	16620	9
	3	5501,6	18176	1552	18174	8
	4	5063,0	19751	1576	19752	7
	5	4683,2	21353	1602	21352	6
	6	4352,5	22975	1622	22976	5
δ	0	6079,0	16450		16450	8
	1	5548,9	18021	1571	18022	7
	2	5096,6	19622	1601	19618	6
	3	4707,5	21242	1620	21238	5
γ	0	6300,5	15872		15872	5
	1	5743,8	17410	1538	17447	4
	2	5239,7	19085	50		
		5226,1	19135	1784		
		5210,0	19194	59	19194	3
	3	4756,6	21023	62		
		4742,8	21085	1944		
		4730,9	21138	53	21116	2
	4	4308,8	23208	2070	23208	1
	5	(3925,5)			(25474)	0
γ'	1	5680,7	17603		17603	4
	2	5165,1	19361	1758	19361	3
	3	4707,5	21243	1882	21261	2
	4	4291,1	23304	2061	23303	1
	5	(3923,6)			(25487)	0

Die Linien dieser vier Serien sind in Tab. 14 zusammengestellt. Die erste Kolonne gibt die sonst willkürliche Laufzahl.

Die Serien lassen sich durch die folgenden Formeln ausdrücken:

$$(4)\quad \begin{cases} \vartheta,\ \nu = 15090 + 1519{,}2\,\mu + 11{,}6\,\mu^2 \\ \gamma,\ \nu = 15872 + 1488\,\mu + 86{,}5\,\mu^2 \\ \gamma',\ \nu = 15987 + 1545\,\mu + 71\,\mu^2 \\ \delta,\ \nu = 16450 + 1560\,\mu + 12{,}0\,\mu^2 \end{cases}$$

In der γ-Serie treten Triplette auf, wovon die eine γ_2 im Gebiete der N_2-Liniengruppe fällt und ist möglicherweise als eine Form des N_2-Bandes aufzufassen.

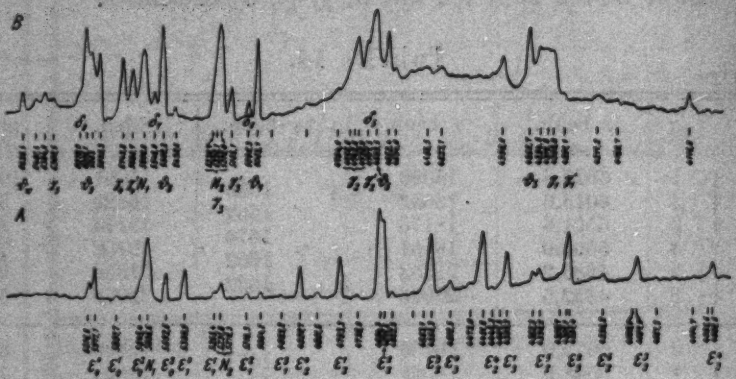


Fig. 11.

Fig. 11 B zeigt eine photometrische Kurve von dem Spektrogramm (Nr. 1, Taf. V). Die Lage der verschiedenen Bandenlinien ist nebenbei angegeben.

Enthält die Schicht mehr Stickstoff — z. B. einige Prozent, — so werden die erwähnten Serien geschwächt und neue Linien treten in den Vordergrund. Ein solches Spektrum, welches 1 Proz. Stickstoff entspricht, ist in Taf. V, Nr. 3, reproduziert.

Die stärkeren Linien dieses Spektrums ließen sich in Serien anordnen, die eine einfache gegenseitige Abhängigkeit zeigten, so daß sie zusammen ein Seriensystem (ε) bildeten.

Die Linien dieses Systems sind durch zwei Laufzahlen p und n bestimmt, und zwar gilt die Beziehung:

$$(5)\quad \varepsilon_n^{\,p} = 16747 + 1755\,n + 15{,}5\,n^2 + (480 + 31{,}0)\,p$$

Fig. 11 A zeigt die photometrische Kurve des Spektrums (Nr. 3, Taf. V), und die vorkommenden Linien des ε-Systems sind nebenbei angegeben.

Bei dem kleinen Glasspektrographen und noch mehr bei dem Quarzspektrographen ist eine Anzahl von Linien des ε-Systems entdeckt worden, die auf der Aufnahme Fig. 11 nicht vorkommen.

In den Tabb. 11, 12, 13 sind die Seriensymbole der einzelnen Linien angegeben.

Für jeden Wert von n bekommt man — wie aus der Formel hervorgeht — eine Serie mit Laufzahl p, für welche $\Delta\nu = 480 + 31\,n$ ist. Innerhalb jeder Serie hat man also $\Delta\nu = \text{konst.}$ Wir haben im ganzen 9 solche Serien gefunden ε_1, $\varepsilon_0' \ldots \varepsilon_7$.

Man könnte auch sagen, daß man für jeden p-Wert eine Serie mit Laufzahl n bekommt. Für eine solche Serie ist aber $\Delta\nu$ nicht konstant.

Wir haben Vertreter der folgenden 7 Serien gefunden ε_n^0, ε_n^1, $\ldots$ ε_n^6.

Die Linien des so gefundenen Seriensystems nach p-Serien geordnet, sind in Tab. 15 gegeben.

Tabelle 15.

Das Bandensystem ε_n^p.

n	p	λ beob.	ν beob.	$\Delta\nu$ beob.	ν ber.	λ ber.
−1	0	6654	15029		15008	6663,1
	1			431 × 2	15457	6469,6
	2	6293	15891		15906	6286,9
	3			449 × 2	16355	6114,3
	4	5956	16790		16804	5951,0
	5			461 × 2	17253	5796,1
	6	5645,4 (?)	17713		17702	5649,1
0	0	5971,1	16747		16747	5971,2
	1	5801,7	17236	489	17227	5804,8
	2	5645,4	17713	477	17707	5647,5
	3	5501,6	18176	463	18187	5498,4
	4			485 × 2	18667	5357,0
	5	N_2 (5228)	19147		19147	5228,0
	6	δ_2 5096,3	19622	475	19627	5095,0
1	0	5399,9	18519		18518	5400,1
	1	5255,4	19028	509	19029	5255,1
	2	5118,3	19537	509	19540	5117,7
	3	(4987)	(20052)	515	20051	4987,3
	4	(4863)	20563	511	20562	4863,3
	5	4742,8	21085	522	21073	4745,4
	6	(4633)	21584	499	21584	4633,1

Tabelle 15 (Fortsetzung).

Das Bandensystem $a_2{}^p$.

n	p	λ beob.	ν beob.	$\Delta\nu$ beob.	ν ber.	λ ber.
2	0	4920,7	20322		20319	4921,5
	1	4793,3	20862	540	20861	4793,6
	2	4671,5	21406	544	21403	4672,2
	3	4555,5	21951	545	21945	4556,8
	4	4445,2	22496	545	22487	4447,0
	5	4339,2	23045	549	23029	4342,4
	6	4238,6	23592		23571	4242,5
3	0	4521,5	22160		22152	4514,3
	1	4399,2	22731	571	22725	4400,4
	2	4291,4	23302	571	23298	4292,2
	3	4187,6	23880	578	23871	4189,2
	4	4089,6	24452	572	24444	4091,0
	5	3997	25019	567	25017	3997,8
	6	3908			25590	3907,8
4	0	4162	24026		24015	4164,1
	1	(4068)?	(24582)	(556)	24619	4061,9
	2	3966	25214	(632)	25223	3964,6
	3	3871	25833	619	25827	3871,9
	4	3783	26434	601	26431	3783,4
	5	3699	27034	600	27035	3698,9
	6	3620			27639	3618,1
5	0	3860	25907		25910	3859,5
	1	(3765)	26560	653	26545	3767,2
	2			632×2	27180	3679,2
	3	3594	27824		27815	3595,2
	4	3515	28450	626	28450	3514,9
	5	3439	29078	628	29085	3438,2
	6	3364			29720	3364,7
6	0	3594	27824		27835	3592,6
	1				28501	3508,6
	2			666×4	29167	3428,5
	3				29833	3352,0
	4	3280	30488		30499	3278,8
	5	3211	31143	655	31165	3208,7
	6	3142			31831	3141,6
7	0				29792	3356,6
	1	3280	30488		30489	3279,9
	2	3211	31143	655	31186	3206,6
	3				31883	3136,5
	4			689×3	32580	3069,4
	5	3011	33212		33277	3005,1
	6	2949			33974	2943,4

Links sind die beobachteten Wellenlängen und Wellenzahlen, rechts die entsprechenden aus Formel (5) berechneten Zahlen angegeben.

Fig. 12 gibt eine graphische Darstellung des ε-Systems mit ν als Abszisse und p als Ordinate. Die p-Serien bilden eine Reihe von beinahe equidistanten und parallelen geraden Linien.

Wie schon erwähnt, beobachtet man besonders stark in Ultraviolett eine recht diffuse Serie, die wir mit (η) bezeichnet

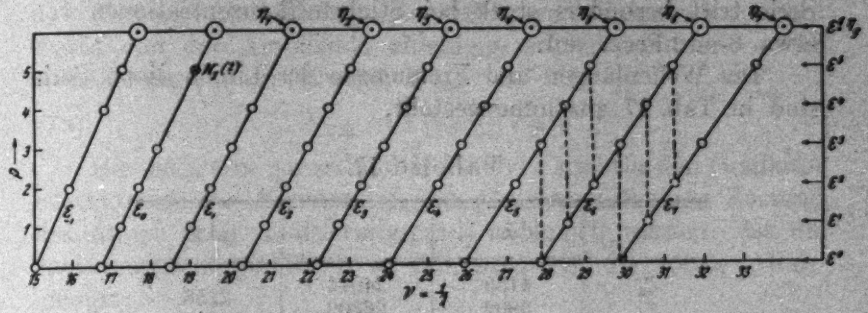


Fig. 12.

haben. Diese Banden sind gegen kürzere Wellen scharf begrenzt. Von diesem scharfen Kopfe breiten sie sich gegen längere Wellen aus.

Die in Tab. 13 für die η-Serie gegebenen Werte entsprechen maximaler Schwärzung jedes Bandes.

Wir haben auch die Wellenlängen der kurzwelligen Grenze (des Kopfes) bestimmt und die folgenden Werte erhalten:

Tabelle 16.

	η λ	ε_n^6 λ	n
η_2	4243	4242,5	2
η_3	3908	3907,8	3
η_4	3620	3618,1	4
η_5	3364	3364,7	5
η_6	3142	3141,6	6
η_7	2949	2943,4	7

Wie wir sehen, fallen die Köpfe der η-Serie mit ε_n^6 zusammen.

Nun findet man keine Linie des ε-Systems, für welche $p > 6$ ist. Die kurzwelligste Linie des ganzen Spektrums ist auch in der Tat η_7 oder ε_7^6. Die η-Serie tritt also als eine *Begrenzungsserie* auf (siehe Figg. 10 u. 12) und muß also eine fundamentale und ausgezeichnete Rolle im ε-System spielen. Diese Serie ist auch durch die Stärke und Breite der einzelnen Banden ausgezeichnet.

In Violett und besonders in Ultraviolett tritt noch eine andere diffuse Serie auf, die wir mit ζ bezeichnet haben. Diese Serie tritt besonders stark bei Stickstoffkonzentrationen von etwa 8—12 Proz. auf.

Die Wellenlängen und Frequenzen der Linien dieser Serie sind in Tab. 17 zusammengestellt.

Tabelle 17.

	λ	ν	$\Delta\nu$
ζ_3	4159	24044	
			2258
ζ_4	3802	26302	
			2302
ζ_5	3496	28604	
			2308
ζ_6	3235	30912	

Bemerkenswert sind hier die großen Werte von $\Delta\nu$.

§ 17. Über die physikalische Deutung der Bandenserien.

Sämtliche Bandenserien lassen sich durch Gleichungen der folgenden Form ausdrücken:

$$\nu = Q + R\mu + S\mu^2 \tag{6}$$

Sowohl die Tatsache, daß die Werte von $\Delta\nu$ der verschiedenen Serien innerhalb jeder Serie recht wenig variieren, als auch die großen Werte dieser Differenzen, zeigen, daß man es hier mit Oszillationsserien zu tun hat.

Wie wir sehen, sind die Serien intim miteinander verbunden, und einige treten im Nachleuchten auf.

Hieraus können wir schließen, daß die Serien für den kristallinischen Zustand charakteristisch sind.

Durch die Wirkung der elektrischen Strahlen können teils die Atome des Kristallgerüstes in Oszillationen geraten, teils können die Strahlen die einzelnen Elektronen in neue stationäre Bahnen überführen.

Hierunter kommt auch der Fall, daß ein Elektron ganz vom Atom wegfliegen kann. Eine solche Überführung eines Elektrons zu äußeren stationären Bahnen nennen wir kurz innere Ionisation oder Elektronenzündung.

Wären die Oszillationen harmonisch mit einer von der Amplitude unabhängigen Frequenz ν_0, so ist bekanntlich die oszillatorische Energie eine vielfache von $h\,\nu_0$. Es wäre doch anzunehmen, daß ν_0 von dem Grad der inneren Ionisation des Atoms abhängt.

Sind nun die Schwingungen nicht ganz harmonisch, sondern etwas von der Amplitude abhängig, so hat man mit erster Annäherung für die Energie $W_{\text{Oss.}}$:

$$W_{\text{Oss.}} = h\,(r\,\mu + s\,\mu^2) \tag{7a}$$

Hier ist μ eine ganze Zahl und r und s sind für den Oszillator charakteristische Konstanten, die von dem sonstigen Zustand des Atoms (z. B. Ionisierungsgrad) abhängen werden. Ist die Ionisierungsenergie $(h\,I)$, so hat man für die totale Atomenergie:

$$\frac{W}{h} = I + r\,\mu + s\,\mu^2$$

Die emittierten Frequenzen sind dann durch die folgende Gleichung gegeben:

$$\begin{cases} \nu = T_1(\mu_1) - T_0(\mu_0) \\ \text{wo} \quad T_j(\mu_j) = I_j + p_j\,\mu_j + s_j\,\mu_j^2 \end{cases} \tag{7b}$$

Wir werden eine Reihe von Übergängen betrachten, welche alle dieselbe Ionisierungsänderung veranlassen, und welche entweder a) dasselbe Endniveau oder b) dasselbe Anfangsniveau besitzen.

Im Falle a) haben wir:

$$\nu = \nu_0 + r_1\,\mu_1 + s_1\,\mu_1^2 \tag{8}$$

Dieser Ausdruck stimmt mit der Serienformel [Gleichung (6)] überein.

Im Falle b) haben wir:

$$\nu = \nu_0 - r_0\,\mu_0 - s_0\,\mu_0^2 \tag{9}$$

Diese Gleichung (9) läßt sich auch durch passende Wahl von Laufzahl und den Koeffizienten mit der Serienformel (4) identifizieren.

Setzt man in Gleichung (9) $\mu = m_0 - m$, wo m_0 irgendeine konstante, ganze Zahl ist, nimmt die Serienformel die Gestalt an:

$$\nu = Q' - R' m + S m^2 \tag{10}$$

Die Bedingung dafür, daß die Formel (10) die Serien wiedergibt, ist, daß

$$s = -S$$

Da für alle Serien S eine positive Größe ist, hat man die folgende Regel:

Ist in Gleichung (7a) (s) positiv, müssen alle Linien einer Serie durch Sprünge von verschiedenen Anfangsniveaus *zu einem gemeinsamen Endniveau entstehen.*

Ist (s) negativ, haben alle Linien *derselben Serie dasselbe Anfangsniveau.*

Wenn man deshalb das Zeichen von (s) bestimmen könnte, hätte man einen wertvollen Anhaltspunkt für die genauere Deutung des Emissionsvorgangs.

Um das Zeichen zu bestimmen, mußte man aber den näheren Mechanismus der Schwingungen kennen.

Die einfachste Annahme wäre die, daß die schwingenden Teilchen quasielastisch gebunden sind, aber in solcher Weise, daß die Kraft nicht genau dem Verrücken von Gleichgewichtslage proportional ist (unharmonische Bindung).

Die Energie eines Oszillators mit unharmonischer Bindung ist bekanntlich mit erster Annäherung:

$$W = h(r\mu - \alpha^2 \mu^2)$$

Haben wir es in unseren festen Systemen mit solchen unharmonischen Oszillatoren zu tun, so müssen wir annehmen, daß (s) negativ ist, *und die Linien einer Serie haben — wie schon in dem zuerst angegebenen Energieniveauschema*[1]) *angedeutet ist, denselben Ausgangszustand.*

In Übereinstimmung hiermit muß man die Serien durch Gleichungen von der Form (10) ausdrücken. Dies gibt eine Laufzahl m, welche in umgekehrte Richtung von der ursprünglich gewählten Laufzahl μ geht.

Mit m als Laufzahl wächst die Indexnummer in die Richtung größerer Wellenlängen.

In den Tabb. 6, 7, 14 sind die Laufzahlen m hinzugefügt. Sie sind auch in den Figuren für die Serien ϑ, δ, γ, γ' benutzt.

1) Comm. of the Leiden Lab. Nr. 175, S. 86.

§ 18. Die Termen der Serien α, C, C', δ, ϑ.

Wir haben im vorigen Paragraphen gesehen, daß jede Serie durch Termen von der in Gleichung (10) gegebenen Form ausdrückbar ist.

Die Serien zeigen uns nun in bezug auf die Zahlenwerte der Konstanten R und S, daß die Frage natürlich entsteht, ob nicht vielleicht die Serien in einfacher Weise verbunden sind. Es wäre ja möglich, daß sie gewisse Termen oder Energieniveaus gemeinschaftlich haben.

Abgesehen von jeder Theorie besteht eine Reihe von Beziehungen zwischen den verschiedenen Serien. Wenn wir die Linien mit den in Tab. 14 und Fig. 11 gegebenen Laufzahlen m bezeichnen, hat man:

$$(11) \qquad \begin{cases} \gamma_2' = \delta_5 \,,\ \gamma_2(b) = \varepsilon_0^5 = N_2(b) \\ \gamma_1' = \varepsilon_3^2, \quad \vartheta_3 = \varepsilon_0^3, \quad \delta_6 = \varepsilon_0^6 \end{cases}$$

In bezug auf die Linienkoinzidenzen (11) ist es wohl möglich, daß sie nicht alle reell sind.

Besonders haben die γ-Serien viele Koinzidenzen mit anderen Serien, und da diese γ-Serien abnorm große Werte von S aufweisen, ist es eben nicht unwahrscheinlich, daß die Anordnung der Linien der γ-Serien eine etwas künstliche ist, und daß die γ-Linien gewisse Kombinationen von Termen anderer Serien bilden.

Die Linien der diffusen Serien A, B, B' sind bis jetzt nicht so genau bestimmt, daß die Konstanten der Serienformeln mit Genauigkeit feststellbar sind. Im folgenden werden wir uns deshalb auf die recht scharfen Serien C, C', α, δ, ϑ und das Seriensystem ε beschränken.

Zwischen den drei letzten Serien besteht die Beziehung:

$$(12) \qquad \alpha_m = \delta_m + 866 = \vartheta_m - 866$$

Diese drei Serien können also formell als eine Tripletserie mit konstanter Frequenzdifferenz zwischen den Komponenten angesehen werden. Es ist jedoch zu bemerken, daß die mittleren Komponenten (α_m) durch Kanalstrahlen erregt werden, während (ϑ_m) und (δ_m) ohne (α_m) durch Kathodenstrahlen entstehen.

Auch die C- und C'-Serien kann man an diese drei Serien

anschließen. Dieser ganze Zusammenhang läßt sich in der folgenden Termdarstellung zusammenfassen:

$$\nu = T_1 - T_0(m_0) \tag{13}$$

wo der Laufterm $T_0(m_0)$ für alle Serien gemeinsam ist, nur hat jede Serie ihren eigenen Wert von T_1 und ihr eigenes (m)-Intervall.

$T_0(m_0)$ ist in Tab. 18 T_1 und die m-Intervalle in Tab. 19 gegeben.

Tabelle 18.

m_0	$T_0(m_0)$	m_0	$T_0(m_0)$
0	0	11	18007
1	1796	12	19491
2	3557	13	20952
3	5292	14	22391
4	6961	15	23800
5	8622	16	25199
6	10242	17	26569
7	11845	18	27921
8	13419	19	29251
9	14914	20	30556
10	16507	21	31834

Tabelle 19.

Serie	m_0-Intervall	T_1		
δ	5—8	29865	866	
α	0—6	30731		
ϑ	5—10	31597	866	ε_0^0
C'	14—21	47435	44	
C	14—21	47479		

Die in Tab. 18 gegebenen Werte von $T_0(m_0)$ lassen sich annähernd durch eine Formel wie Gleichung (10) ausdrücken. Wenn man die Termen als Energieniveaus auffaßt, bekommt man das in Fig. 18 gegebene Schema für die Bildung dieser Serien. Die Serien C und C' lassen sich in der Figur nicht trennen.

Diese Darstellung der Serien ist möglicherweise nicht die endgültige, sie zeigt doch jedenfalls, daß sämtliche Serien nahe verwandt sind. Nun gehören $C\,C'$ dem reinen Stickstoff, die α-Serie ist als eine kontrahierte Form der im reinen Stickstoff gefundenen A-Serie zu betrachten, und aus den gegen-

seitigen Beziehungen müssen wir sämtliche fünf Serien dem Stickstoff zuschreiben.

§ 19. Die Deutung des ε-Systems.

Das ε-System läßt sich durch eine Gleichung der folgenden Form ausdrücken:

$$\nu = Q + Rn + Sn^2 + (R' + S'n)\,p^2. \tag{14}$$

In früheren Veröffentlichungen[1]) habe ich ein vorläufiges Niveauschema für das ε-System konstruiert.

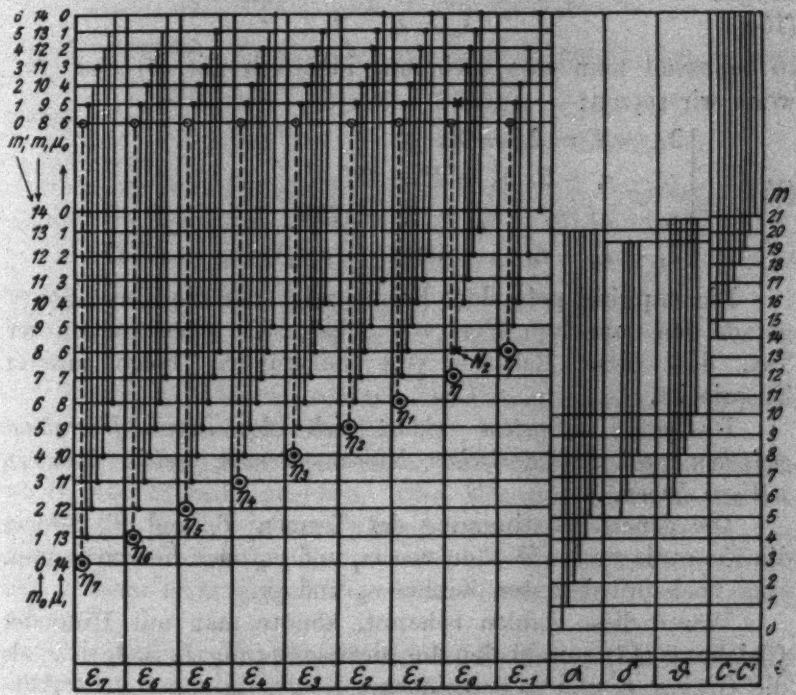


Fig. 18.

Bei dieser Deutung forderte jede ε^p-Serie ihr eigenes Energieniveausystem, wo jedoch die Energiedifferenzen für jedes System konstant waren. Diese Deutung wurde aber damals nur als eine vorläufige angesehen, und seitdem ist es mir gelungen, das ganze ε-System nur mit Hilfe von zwei Energieniveausystemen (oder zwei Termen) zu deuten.

1) Vgl. Comm. of Leiden Lab. Nr. 175.

Wir setzen:

$$(15a) \qquad \begin{cases} \nu = T_1(m_1) - T_0(m_0), \\ \text{wo} \quad T_1(m_1) = I_1 + r_1 m_1 - s_1 m_1^2 \\ T_0(m_0) = I_0 + r_0 m_0 - s_0 m_0^2 \end{cases}$$

Setzen wir:

$$(16) \qquad \begin{cases} m_1 - m_0 = n + n_0 \\ m_1 = p_0 - p \end{cases}$$

und fordern wir noch, daß die beiden Termen dieselben s-Werte haben:

$$(15b) \qquad s_0 = s_1 = s,$$

so bekommt man eine Gleichung identisch mit (5) und (14), wenn wir setzen:

$$(17) \qquad \begin{cases} 2s = S' = 2S = 31 \\ r_0 - r_1 + 2s\,n_0 = R' = 480 \\ r_0 - 2s\,(p_0 - n_0) = R = 1755 \\ I_1 - I_0 + r_0\,n_0 - 480\,p_0 + s\,n_0^2 = Q = 16747 \end{cases}$$

Die empirisch gefundene Formel zeigt, daß die Konstante S' gerade den doppelten Wert von S hat. Wir sehen nun in der Tat, daß diese Relation eine notwendige Folge unserer Theorie ist.

Das ganze ε-System erklärt sich also durch Übergänge zwischen zwei oszillatorischen Niveausystemen, welche dieselben s-Werte haben.

Die genaue Bestimmung der Termen T_1 und T_0 fordert die Kenntnis zu den Werten von m_1 und m_0 oder die konstanten, aber noch unbekannten Zahlen n_0 und p_0.

Wären diese Zahlen bekannt, könnte man mit Hilfe der Gleichung (17) sowohl den Ionisierungssprung $I_1 - I_0 = \nu_j$ als die Größen r_0 und r_1 bestimmen.

Es wäre nun zuerst naheliegend, die Forderung aufzustellen, daß die Zahl der Oszillationsquanten, welche positive Größen sein müssen, bei einem Sprung nicht zunimmt, oder daß:

$$(18a) \qquad m_1 - m_0 \lesseqgtr 0.$$

Wir haben dann:

$$(18b) \qquad \begin{cases} n + n_0 \lesseqgtr 0, \\ m_1 = p_0 - p \lesseqgtr 0, \\ m_0 = p_0 - (p + n + n_0) \lesseqgtr 0. \end{cases}$$

Weiter liegen die beobachteten Linien in dem Bereich:

$$\text{(18c)} \qquad \begin{cases} -1 \lessgtr n \lessgtr 7, \\ 0 \lessgtr p \lessgtr 6. \end{cases}$$

Die kleinsten Werte von n_0 und p_0, welche die Bedingung (18) für alle Linien des angegebenen $(n\,p)$-Bereiches genügen, sind:

$$n_0 = 1, \quad p_0 = 14.$$

Diese Werte geben:

$$r_0 = 2158, \quad r_1 = 1709, \quad \nu_\infty = 21293.$$

Die Termen des ε-Systems können demnach geschrieben werden:

$$\text{(19a)} \qquad \begin{cases} T_1(m_1) = 21293 + 1709\,m_1 - 15{,}5\,m_1^2, \\ T_0(m_0) = \qquad + 2158\,m_0 - 15{,}5\,m_0^2. \end{cases}$$

Um das ganze ε-System zu geben, müssen m_1 und m_0 die folgenden Bedingungen genügen:

$$\text{(19b)} \qquad \begin{cases} 14 \lessgtr m_1 \lessgtr 8, \\ 14 \lessgtr m_0 \lessgtr 0, \\ 8 \lessgtr m_1 - m_0 \lessgtr 0. \end{cases}$$

Dieser Wertbereich gestattet 63 Linien, wovon die meisten beobachtet sind (vgl. Fig. 12).

Die Bildung des ε-Systems nach der hier gegebenen Theorie ist in Fig. 13 links gegeben. Dies Niveauschema für die beobachteten Linien *ist unabhängig von den Werten von n_0, p_0, und wenn wir von der Numerierung der Niveaus absehen, wird dies Schema unzweifelhaft die richtige Darstellung des ε-Systems geben.*

Die auf der Fig. 13 mit m_0, m_1 bezeichnete Numerierung entspricht der jetzt getroffenen Wahl von n_0 und p_0.

Nun kann man auch, in formeller Weise, ebenso gut das System durch Termen von der Form:

$$T(\mu) = I + r\,\mu + s\,\mu^2$$

deuten. Man gelangt in diesem Falle zu der Gleichung des ε-Systems durch die Substitution:

$$\mu_1 - \mu_0 = n + n_0$$
$$\mu_0 = p + p_0 .$$

Durch ähnliche Auswahlregeln wie früher kann man die Termen bestimmen. Die Konstanten r_0, r_1 und ν_j werden jetzt andere Werte bekommen. Das Niveauschema wird aber dasselbe, nur mit einer anderen Numerierung, die auch in Fig. 18 angegeben ist.

Sowohl die Reihenfolge der Niveaus als die Richtung der Sprünge sind jetzt umgekehrt.

Diese letzte Deutung mit *positivem Vorzeichen* von s hat den Vorteil, das sämtliche Linien durch Rekombination zu den 7 unteren Niveaus entstehen.

Die Annahme eines positiven Vorzeichens für s, aber, scheint nicht mit der Theorie der unharmonischen Schwingungen vereinbar zu sein und wird deshalb aufgegeben.

Die Bedingung (18a) zusammen mit der Annahme eines negativen Vorzeichens führt zu dem Schluß, daß erst, wenn das Atom mindestens 8 Oszillationsquanten aufgenommen hat, ein Rücksprung stattfinden kann, was sehr unwahrscheinlich ist. Überhaupt ist der durch die Gleichungen (18) definierte Übergangsbereich physikalisch unverständlich.

Unabhängig von der Frage über die richtige Wahl der Numerierung zeigt die Deutung des ε-Systems, daß ein Atom im Kristallverband — und bei sehr tiefen Temperaturen — mindestens 14 Oszillationsquanten aufnehmen kann.

Könnte das Atom sämtliche Quanten in einem Sprunge abgeben, ohne den Ionisierungsgrad zu ändern, würden Frequenzen solcher Größe entstehen, daß die Spektrallinien im sichtbaren und eben im ultravioletten Spektrum auftreten würden.

Dem entsprechend könnte man versuchen, ob es Werte von n_0 und p_0 gibt, für welche $I_1 - I_0 = \nu_j = 0$ wird. Setzen wir in den Gleichungen (17) $n_0 = 12$ und $p_0 = 21$, wird annähernd $\nu_j = 0$. Halten wir noch an der Bedingung (18a) fest, so würde man für m_1 und m_0 die Intervalle bekommen:

$$21 \leqq m_1 \leqq 15$$
$$10 \leqq m_0 \leqq -4 .$$

Es führt also zu negativen Werten von m_0, was unmöglich ist.

Man könnte auch versuchen, das ε-System durch Übergänge zwischen den Niveaus eines einzigen Niveausystems zu erklären:

Es sollten also die Koeffizienten der beiden Termen (Gleichung 15a) identisch sein. Nun ist in der Tat $s_1 = s_0$. Es mußte also auch $r_1 = r_0$ sein.

In der Tat hat man, daß diese Bedingung unabhängig von p_0 durch $n_0 = 15$ annähernd erfüllt ist.

Der kleinste Wert von p_0, welcher für alle Niveaus die Bedingung $m_0 \gtrless 0$ erfüllt, ist 28. Mit diesem Wert bekommt man:

$$r_1 = r_0 = r = 2158$$
$$\nu_j = -5670$$

Bei den Übergängen müßte also immer eine Energie, welche der Frequenz 5670 entspricht, aus der durch den Sprung freiwerdenden Energie irgendwie abgenommen werden.

Diese Deutung hat den Vorteil großer Einfachheit und ist durch die Tatsache gestützt, daß sowohl Anfangs- als Endsystem dieselben (s)-Werte besitzen, und also derselben Abweichung von harmonischen Schwingungen entsprechen. Die Annahme, daß eine gewisse Energie $h\nu_j$ immer gleichzeitig mit der Emission von der oszillatorischen Energie abgenommen wird, ist jedoch physikalisch wenig wahrscheinlich.

Die dominierende Stärke und der diffuse Charakter der η-Serie (ε_{n_0}) deuten darauf hin, daß der Anfangs- oder Endzustand dieser Serie eine ausgezeichnete Bedeutung haben sollte.

Wenn (s) ein positives Vorzeichen hat, ist die η-Serie dadurch ausgezeichnet, daß sie das höchst mögliche Endniveau hat; halten wir aber an dem negativen Zeichen fest, *hat die η-Serie das niedrigst mögliche Anfangsniveau.*

So lange man aber an der Bedingung (18a) festhält, muß man diesem niedrigsten Anfangsniveau eine recht große Niveaunummer zuschreiben, und es ist fast unbegreiflich, warum Übergänge von niedrigeren Niveaus nicht stattfinden.

Man konnte nun daran denken, die Forderung $m_1 \gtrless m_0$ (Gleichung 18a) aufzugeben. Das würde physikalisch bedeuten, daß die zur Verfügung stehende Energie durch den Sprung teilweise in Strahlung, aber auch zum Teil in Atomoszillationen verwandelt wird.

Wir könnten dann natürlich den Anfangszustand der η-Serie als 0-Niveau ansehen. Das meint, daß in diesem Zustand das Atom nicht oszilliert, sondern nur durch innere Ionisierung zu einem höheren Energiezustand emporgehoben ist.

Die Spektralaufnahmen zeigen, daß η_7 die Grenze des Spektrums in Violett bildet. Man findet unter diesen Umständen keine Andeutung von kürzeren Wellen. Man könnte dann natürlich annehmen, daß η_7 die ganze bei dem Elektronensprung freiwerdende Energie ausnutzt. *Sowohl Anfangs- als Endniveau von η_7 sollten demnach oszillatorische 0-Niveaus sein.*

Diese Festsetzung gibt:

$$p_0 = 6, \qquad n_0 = -7$$
$$r_0 = 2158, \quad r_1 = 1461$$
$$\nu_j = 33974 = \eta_7$$

$$\text{(20a)} \qquad \begin{cases} T_1(m_1) = 33974 + 1461\, m_1 + 15{,}5\, m_1^2 \\ T_0(m_0) = \qquad\quad 2158\, m_0 + 15{,}5\, m_0^2 \end{cases}$$

Der Auswahlsbereich ist durch die folgenden Bedingungen gegeben:

$$\text{(20b)} \qquad \begin{cases} 6 \gtreqless m_1 \gtreqless 0 \\ 14 \gtreqless m_0 \gtreqless 0 \\ 0 \gtreqless m_1 - m_0 \gtreqless -8. \end{cases}$$

Die Differenz $m_0 - m_1$ gibt an, wie viele Oszillationsquanten bei dem Sprung gebildet werden.

Die entsprechende Numerierung der Niveaus ist links in Fig. 13 unter m_0, m_1' angegeben.

Diese spezielle Form der Deutung unterscheidet sich in physikalischer Hinsicht wesentlich von den früheren. *Nach dieser letzten Deutung kommt das Leuchten überhaupt nicht auf Kosten der Oszillationsenergie zustande, sondern wird ausschließlich der Ionisierungsenergie entnommen.* Gerade umgekehrt werden *durch den Emissionsprozeß Oszillationsquanten gebildet, und durch die Elektronensprünge sollten die Atome in Schwingungen geraten.*

Nun kann wohl im Anfangszustand das Atom bis 6 Oszillationsquanten angelagert haben, keines von diesen sollte aber bei dem Emissionsprozeß verbraucht werden können, denn das Atom hat immer ebenso viel Oszillationsquanten nach dem Sprung als vorher, indem $m_0 \gtreqless m_1$ ist. Die Oszillationsquanten im Anfangszustand können durch noch höhere Elektronensprünge nach diesem Zustand gebildet werden.

Diese Deutung ist die einzige, welche die Sonderstellung der η-Serie, die Begrenzung des Übergangsbereiches und die

Intensitätsverhältnisse in einfacher Weise erklärt. Die Intensität einer Linie muß unter gegebenen experimentellen Bedingungen von den zwei Umständen abhängen:

1. Die Zahl der im Anfangsniveau vorhandenen Oszillationsquanten m_1.

2. Die Anzahl Oszillationsquanten, die bei dem Sprung gebildet werden, oder $(m_0 - m_1)$.

Nun kann man nicht a priori diese Abhängigkeit genau angeben, die relative Intensität der Linien kann auch etwas bei den experimentellen Umständen variieren.

Die Intensitätsverhältnisse werden doch die folgenden Regeln geben:

Die Wahrscheinlichkeit eines gewissen Anfangszustandes nimmt mit wachsender m_1 ab, denn für einen gegebenen Wert von $(m_0 - m_1)$ (oder, was dasselbe ist, von n) nimmt die Intensität mit wachsender m_1 ab. Diese Abnahme sieht man sehr deutlich von der photometrischen Kurve Fig. 10. Bezeichnen wir die Intensitäten mit den Seriensymbolen, so sieht man:

$$\eta_7 > \varepsilon_7^5 > \varepsilon_7^4$$
$$\eta_6 > \varepsilon_6^5 > \varepsilon_6^4$$
$$\eta_5 > \varepsilon_5^5 > \varepsilon_5^4 .$$

Die Intensität nimmt also allmählich mit wachsender m_1 ab und scheint bei $m_1 = 6$ praktisch auf 0 heruntergesunken zu sein. Jedoch ist diese obere Grenze der Oszillationsquantenzahl im Anfangszustand nicht notwendigerweise ganz streng, und es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß auch Übergänge von höheren m_1-Niveaus stattfinden können, so daß Linien mit negativen p-Werten auftreten.

Für gegebene m_1-Werte variiert die Intensität mit wachsender $(m_0 - m_1)$ in der Weise, daß sie wohl für $(m_0 - m_1) = 0$ recht groß ist — nimmt jedoch zuerst mit wachsender $(m_0 - m_1)$ etwas zu, hat ein Maximum bei etwa $(m_0 - m_1) = 2$, wonach die Intensität mit wachsenden Werten recht rasch abnimmt. Linien sind noch bei $(m_0 - m_1) = 8$ $(n = -1)$ beobachtet. Eine solche Änderung der Wahrscheinlichkeit ist an sich sehr plausibel.

Die obere Grenze von $(m_0 - m_1)$ bedeutet deshalb nicht, daß höhere Werte prinzipiell unmöglich sind, sondern daß die Intensitäten unter die Grenze des beobachtbaren gesunken sind.

Man sieht so, daß durch diese letzte Deutung der Emissionsprozeß physikalisch verständlich wird, und diese Deutung wird sich wohl als die richtige erweisen. Damit sind wir aber zu einer ganz wichtigen und neuen Auffassung derjenigen physikalischen Vorgänge gekommen, welche die Bildung der Oszillations-Bandenserien bedingen.

Die emittierte Energie wird nicht den Oszillationsquanten entnommen. Dagegen kann die durch einen Elektronensprung freiwerdende Energie teilweise in Oszillationsquanten umgewandelt werden. *Oszillationsquanten werden vom Atom nicht emittiert, sondern absorbiert.*

Diese Betrachtung läßt sich ohne weiteres auf die übrigen gefundenen Serien überführen.

Es ist auch möglich, daß die gefundenen physikalischen Bedingungen für die Bildung der Oszillationsbanden, nicht nur für die hier betrachteten festen Systeme, gelten, sondern daß sie zu den Oszillationsbanden im allgemeinen überführbar sind.

Es wäre möglich, *daß auch für gasförmige Systeme die Oszillationsenergie selbst nicht in die emittierten Banden übergeht, sondern daß die Schwingungen nur gewissermaßen die emittierten Energiequanten modulieren, indem die schwingungsfähigen Systeme in Schwingungen geraten und etwas von der Energie des Elektronensprunges momentan aufnehmen.* Diese Auffassung fordert natürlich eine gewisse Koppelung zwischen den stationären Bahnen und dem Atomgleichgewicht im Molekül. Eine solche Koppelung ist wohl auch sicher vorhanden.

V. Das Phosphoreszenzlicht.

§ 20. Das Nachleuchten des festen Stickstoffs.

Wie schon in der ersten Veröffentlichung im Februar 1924 erwähnt, bleibt die Fläche von festem Stickstoff nach dem Aufhören der Anregung leuchtend stehen. Im allgemeinen sieht man im Spektrum des Nachleuchtens nur N_2, während sowohl N_1 als die negativen Stickstoffbanden sofort verschwinden. In dem Falle, wo N_3 und N_4 auftreten, sieht man auch die scharfe Linie N_4 im Nachleuchten, während das diffuse N_3-Band gerade wie N_1 gleichzeitig mit den Kathodenstrahlen aufhört. Da N_4 gewöhnlich nur kurze Zeit mit einiger

Stärke auftritt, habe ich in einigen Aufnahmen des Nachleuchtens des festen Stickstoffs nur N_2 auf die Platte bekommen.

Die Geschwindigkeit des Abklingens ändert sich etwas mit den Versuchsbedingungen. Gewöhnlich kann man die N_2-Linie noch nach 4—5 Minuten nach dem Aufhören der Erregung beobachten.

Fester Stickstoff hat also die Eigenschaft eines Phosphors mit nur zwei beinahe scharfen Linien im Spektrum.

Die Tatsache hat ein besonderes Interesse dadurch, daß man es hier mit einer elementaren Substanz zu tun hat. Gewöhnlich sind ja die Phosphore zusammengesetzte Substanzen, welche nach den Untersuchungen Lenards geringe Spuren von Fremdkörpern enthalten. Diese Keime bilden die Lenardschen aktiven Zentren.

Für die Frage nach der Natur der Phosphore ist es deshalb von besonderer Wichtigkeit, zu untersuchen, ob vielleicht auch für die Phosphoreszenzfähigkeit von festem Stickstoff geringe Spuren fremder Substanzen für das Nachleuchten notwendig ist.

Eine genaue Prüfung einer solchen Frage ist sehr schwer, denn es ist beinahe unmöglich, die Reinheit soweit zu treiben, daß das Vorhandensein geringer Spuren fremder Substanzen ausgeschlossen ist.

Ich habe jedoch das Problem angegriffen und schon einige Ergebnisse bekommen, die ich hier kurz angeben werde.

Als Ausgangsmaterial für den Stickstoff benutze ich Bariumacid, das von Prof. E. Tiede und Dr. Schleede hergestellt war, und das sie mir mit außerordentlicher Freundlichkeit zur Verfügung gestellt hatten.

Bariumacid gibt beim Erhitzen bis zu etwa 180° C Stickstoff ab. Vor dem Versuch wurde sowohl Entladungsrohr als Gasgefäße sorgfältig ausgepumpt und mehrmals mit Stickstoff nachgespült. Der zuerst entwickelte reine Stickstoff wurde auch ausgepumpt.

Die Rohre, welche zum Entladungsrohr führten, waren durch flüssige Luft gekühlt.

Können wir das von Bariumacid entwickelte Gas als reinen Stickstoff ansehen, so kann man aus den Versuchen schließen, daß die Stickstofffläche nicht mehr als ein Teil fremder Teile in etwa 100 Millionen enthalten kann. Sobald die Strahlen

einen Augenblick aufgesetzt waren und wieder abgebrochen wurden, leuchtete die Fläche besonders hell auf und mit der gewöhnlichen Abklingungsgeschwindigkeit des Nachleuchtens. Der ganze Versuch mit neu hergestelltem Stickstoff wurde mit demselben Resultat wiederholt. Eine Aufnahme des erregten Leuchtens ist in Taf. III, Nr. 7, reproduziert.

Diese experimentellen Ergebnisse deuten mit Bestimmtheit darauf hin, daß die Phosphoreszenzfähigkeit eine Eigenschaft des festen Stickstoffs selbst ist. Diese Auffassung ist auch durch andere Tatsachen gestützt.

Fester Stickstoff tritt in zwei Modifikationen auf. Der Umwandlungspunkt liegt bei 35,5° abs.

Die beschriebenen Lichterscheinungen entsprechen einer Temperatur von etwa 20° abs. Die bei diesen tiefen Temperaturen beständige Form nennen wir die α-Modifikation, die oberhalb 35,5° existierende wollen wir die β-Modifikation nennen.

Wird die Temperatur des festen Stickstoffs allmählich erhöht, beobachtet man eine plötzliche Umwandlung. Die Schicht bekommt das Aussehen eines weißen Pulvers. Wenn man denselben Stickstoff — aber in der β-Modifikation — mit elektrischen Strahlen bombardiert, findet man, daß die große Erregbarkeit verloren gegangen ist. Man bekommt nur ein äußerst schwaches Leuchten von ähnlicher Intensität wie bei O_2, NH_3 und N_2O und kein Nachleuchten.

Die Phosphoreszenzeigenschaften sind also *an die unterhalb 35,5° existierende Modifikation des festen Stickstoffs geknüpft.*

Wenn die elektrischen Strahlen durch gewöhnliche Entladung gebildet werden, wie es bei den Kanal- und schnellen Kathodenstrahlen der Fall war, bemerkt man eine ganz besondere Erscheinung.

Nachdem die Stickstofffläche eine Zeit lang der Wirkung der Strahlen ausgesetzt gewesen ist, hat sich die Abklingung des Nachleuchtens geändert.

Man findet auch noch eine rasche Abnahme der Intensität gerade nach dem Aufhören der Bestrahlung, aber nach ein paar Minuten nimmt die Intensität nicht mehr ab. Es bleibt *ein dauerhaftes Nachleuchten* zurück, das sich stundenlang ohne merkbare Abnahme halten kann.

Die Intensität dieses dauerhaften Nachleuchtens hängt von der Vorgeschichte der Bestrahlung ab. Es bildet sich nur,

wenn die Entladung im Stickstoffstrom stattfindet, und damit das dauerhafte Leuchten eine merkliche Intensität erreichen soll, ist eine gewisse Bestrahlungszeit erforderlich.

Diese Tatsachen erklären sich einfach in folgender Weise: Die Strahlen regen direkt nur eine äußerst dünne Oberflächenschicht an, und bei Durchströmung von Wasserstoff oder Helium wird dieselbe dünne Schicht getroffen. Bei Stickstoffdurchströmung dagegen findet immer Kondensation statt. Angeregte Schichten lagern sich aneinander.

Hat nun die feste Substanz die Fähigkeit Phosphoreszenzenergie aufzunehmen, und kann ein Teil dieser Energie sich sehr lange halten, so muß die in dem dauerhaften Nachleuchten aufgespeicherte Energie annähernd der während der Bestrahlung kondensierten Stoffmenge oder der Bestrahlungszeit proportional sein.

Anregung mit Wehneltkathodenstrahlen, selbst mit Stickstoffdurchströmung, gibt kein merkbares, dauerhaftes Leuchten. Wie erklärt sich nun dieser Unterschied bei den verschiedenen Strahlen? Eine Erklärung ist die, daß einige von den durch die Entladung frei werdenden Metallteilchen zusammen mit dem Stickstoff sich niederschlagen. Diese eingebetteten Teilchen können dann die Phosphoreszenzeigenschaften des Systems ändern. Einige Elektronen werden in Lagen kommen können, aus denen sie nur schwer zurückkommen.

Das Vorhandensein eines Nachleuchtens überhaupt läßt sich in dieser Weise nicht erklären, denn man beobachtet das *normale* Nachleuchten selbst von einer frisch gebildeten Oberfläche eines Niederschlages, der bei Durchströmung ohne Entladung gebildet ist.

Wenn die Stickstofffläche in dem Zustand des dauerhaften Leuchtens allmählich erwärmt wird, tritt plötzlich ein intensives Leuchten ein. Das Spektrum hat am Anfang wesentlich dasselbe Aussehen wie bei der Bestrahlung. Besonders wichtig ist, daß nicht nur N_2 und N_4, sondern auch N_1 und N_3 sehr hell in diesem Nachleuchten auftreten. Bei Kanalstrahlenerregung sieht man die (A)-Serie.

Das Spektrum ändert sich schnell und das anfangs grüne Leuchten geht in Blau über.

Banden der (A)-Serie und N_1 sind auch in dem dauerhaften Nachleuchten vor der Temperatursteigerung beobachtet. Die

Banden N_1, N_2, N_3, N_4 und die (A)-Serie gehören also der festen Form.

Gleichzeitig mit dem plötzlichen Aufleuchten tritt Umwandlung ein.

Wie erwähnt, ist die β-Modifikation nicht phosphoreszenzfähig und kann die Phosphoreszenzenergie nicht aufnehmen. Deshalb muß die aufgespeicherte Energie, welche das dauerhafte Leuchten unterhält, beim Umwandlungspunkt frei werden. Wenn die Temperatur sich dem Umwandlungspunkt nähert, tritt eine Vergrößerung der Abklingungsgeschwindigkeit ein, die bei Erhöhung der Temperatur sehr schnell weiter wächst, und ein Teil der Energie wird in kurzer Zeit (einige Sekunden) frei, bevor die Umwandlung merklich eingetreten ist, und man hat das gewöhnliche, für die α-Modifikation charakteristische Leuchten.

§ 21. Das Nachleuchten von festem Stickstoff in Argongemischen.

Das „reine" feste Argon, welches nur Spuren von Stickstoff enthält, gibt bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff ein Nachleuchten, wo ich bis jetzt nur N_2 beobachtet habe.

Die unter diesen Umständen bei Anregung mit schnellen Kathodenstrahlen emittierten Linien, besonders die starken Linien der ϑ-, γ', δ-Serie, habe ich noch nicht im Nachleuchten beobachten können.

Bei Zusatz von etwas Stickstoff aber treten diese Serien zurück und das Leuchten wird von N_1, N_2 und das ε-System dominiert. Bei etwa 25—30 Proz. Stickstoff ist das ε-System wieder beinahe verschwunden. Bei Stickstoffkonzentrationen von 1—20 Proz. findet man im Nachleuchten nicht nur N_2, sondern auch eine Reihe von anderen Linien, und auch N_1 hält sich gewöhnlich eine kurze Zeit.

Es ist eine Reihe von Aufnahmen von dem Nachleuchten bei verschiedenen Stickstoffkonzentrationen gemacht worden. Ein Beispiel von einer solchen mit Quarzspektrographen gemachten Aufnahme ist in Taf. III, Nr. 12, gegeben. Sie entspricht 4,7 Proz. Stickstoff. Die Photometerkurve dieses Spektrums ist in Fig. 10 gegeben.

Wir sehen, daß bei geringen Stickstoffmengen nur N_2 auftritt. Bei größerem Stickstoffgehalt bekommt man außer-

dem das ε-System mit der diffusen η-Serie als dominierenden Bestandteil.

Diese Tatsache zeigt, daß die η-Serie als Bestandteil des ε-Systems auftritt.

Es ist nun in der Tat die Frage, ob nicht sämtliche im Nachleuchten auftretende Linien als Bestandteil des ε-Systems aufgefaßt werden können. So findet man, daß die mittlere Komponente von N_2 mit ε_0^5 zusammenfällt, N_4 fällt annähernd mit ε_1^4 zusammen, und N_1, N_3, N_4 stehen sicher in naher Beziehung zu N_2. Jedenfalls bekommt man (von N_1, N_3, N_4, N_2) abgesehen, im Nachleuchten nur das ε-System ganz isoliert und von allen anderen auftretenden Linien getrennt.

Das ε-System gehört also dem festen Zustand an, und wegen der nahen Verwandtschaft mit den Banden, welche sicher von Stickstoff emittiert werden, kann man schließen, *daß das ε-System von dem beigemischten Stickstoff stammt.*

Das Argon spielt jedoch für die Ausbildung der Serie eine wichtige Rolle. Worin diese Wirkung besteht, läßt sich noch nicht feststellen.

Daß das ε-System von Stickstoff emittiert wird, zeigt sich auch dadurch, daß es erst bei Stickstoffzusatz entsteht und seine volle Intensität erreicht.

Wegen des ähnlichen Baues der Banden ist wohl anzunehmen, daß nicht nur die im Nachleuchten beobachteten Linien (N_1, N_2, N_4, ε-System, A-Serie), sondern auch die übrigen Bandenserien für den festen Zustand charakteristisch sind.

VI. Zusammenfassung.

1. Fester Stickstoff mit langsamen Kathodenstrahlen angeregt, gibt ein Leuchten, das von Rot bis Ultraviolett das typische Nordlichtspektrum wiedergibt.

Die grünen und roten Banden N_1, N_2, N_3, N_4, welche unzweifelhaft der festen Form gehören, korrespondieren mit den vier typischen Linien und Banden, welche in diesem Gebiet in dem typischen Nordlichtspektrum auftreten.

In Tabelle 20 sind die Banden und Linien des festen Stickstoffs mit denjenigen des typischen Nordlichtspektrums zusammengestellt.

Tabelle 20.

Fester Stickstoff		Nordlicht	Fester Stickstoff	Nordlicht
N_3	6565	6569	3995	3998,0
	6377	6230—6420	3914	3913,6
N_4	5945	5944	3804	3805,4
	5659,1		3756	3755,7
N_1	5617,0 } 5578	5577,35	3712	3711,1
	5555,9		3577	3576,9
N_2	5230	(5230)	3536	3536,1
	4708,1	4708,7	3503	3502,9
	4651,1	4651,1	3370	3371,3
	4278,4	4277,9	3288	3284,9
	4269,0	4266,8	3160	3160,0
	4236,5	4236,3	3137	3135,0
	4059	4056,2		

Die Übereinstimmung zwischen den beiden Spektren tritt in der graphischen Darstellung Fig. 14, wo auch die relativen Intensitäten angegeben sind, vielleicht besser hervor.

2. Es ist noch zu bemerken, daß für reinen Stickstoff die Banden N_1 und N_2 in einer verbreiterten Form auftreten. Bei Versuchen mit den kondensierten festen Edelgasen, welche variierende Mengen von Stickstoff enthalten, ist gezeigt, daß das N_1-Band bei abnehmender Stickstoffkonzentration die Form einer Linie annimmt, die als eine kontrahierte und verschobene Form des prinzipalen Maximums des N_1-Bandes anzusehen ist.

Dieser Effekt ist teilweise durch eine spezifische Wirkung des Edelgases, teilweise durch eine Verminderung der Partikelgröße verursacht. Durch die große spezifische Wirkung von Argon wird die Grenzlage von N_1 an der Nordlichtlinie (5577) vorbeigeschoben.

Für Neon dagegen ist die spezifische Wirkung sehr gering und dementsprechend fällt die Grenzlage der N_1-Linie annähernd mit der Nordlichtlinie zusammen.

Die Nordlichtlinie erscheint also als die Grenze des N_1-Bandes, wenn wir uns einem pseudogasförmigen Zustand des Stickstoffs nähern.

In dem Grenzzustand hat auch N_1 eine dominierende Stärke gegenüber N_2, und man sieht, *daß unsere Interpretation des Nordlichtspektrums auch die dominierende Stärke der Nordlichtlinie (5577) erklärt.*

3. Anregung mit Kanalstrahlen gab wohl in Grün die Banden N_1 und N_2, aber in Blau und Violett ergab sich eine diffuse Bandenserie (A), die im Argongemisch zu einer recht scharfen und ein wenig verschobenen Serie (α) entartete.

Diese Serien sind nicht im Nordlicht vorhanden. Dies deutet darauf hin, daß die Nordlichtstrahlen nicht positivelektrische Strahlen sein können.

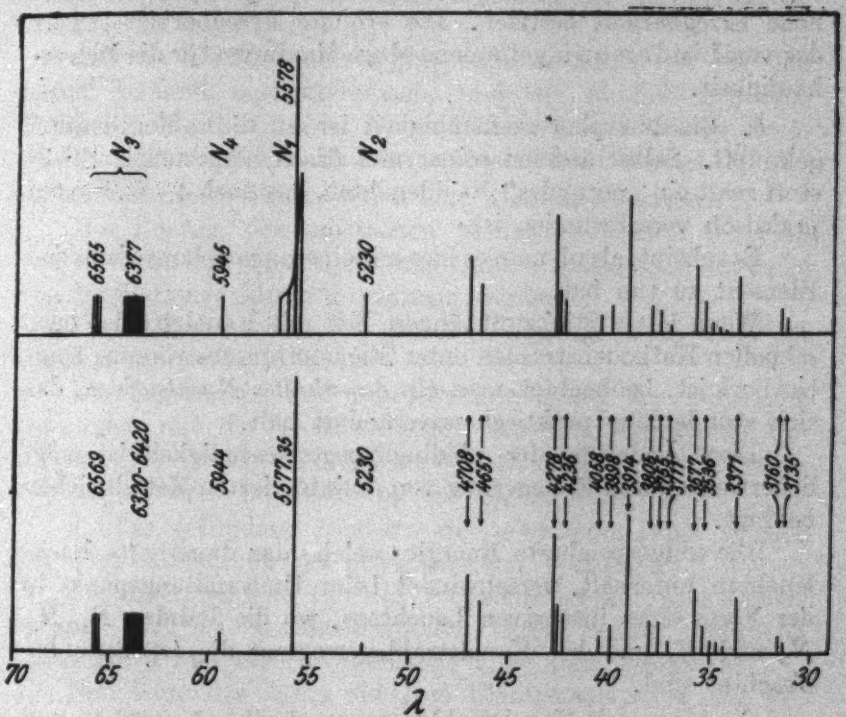


Fig. 14.

Die stärkeren Linien der (A)- oder (α)-Serie können wahrscheinlich mit den von Rayleigh im Leuchten des Nachthimmels beobachteten Linien identifiziert werden.

Das Licht des Nachthimmels sollte also in gewissen Fällen in wesentlichem Grade durch Anregung positiver Strahlen verursacht werden. Diese Strahlen werden wahrscheinlich in den oberen Atmosphärenschichten selbst gebildet.

4. Fester Stickstoff existiert in zwei Modifikationen (α und β) mit einem Umwandlungspunkt bei 35,5° abs.

Unter allen den untersuchten verfestigten Gasen ist es nur die α-Modifikation des festen Stickstoffs, welche die große Erregbarkeit besitzt.

Die β-Modifikation (oberhalb des Umwandlungspunktes) hat diese besondere Erregbarkeit verloren.

In dem Teil der Atmosphäre, wo das typische Nordlichtspektrum auftritt, sollte also die Temperatur unterhalb 35,5° liegen, und in dieser Region sollte die Atmosphäre eine abnorm hohe Erregbarkeit besitzen. Die erhöhte Erregbarkeit erklärt das von Lindemann gefundene obere Maximum für die Meteorhäufigkeit.

5. Die Phosphoreszenzfähigkeit ist an die α-Modifikation geknüpft. Selbst äußerst reiner und frisch hergestellter Stickstoff zeigt ein „normales" Nachleuchten, das nach 4—5 Minuten praktisch verschwunden ist.

Es scheint, als ob man es hier mit einem phosphoreszierenden Element zu tun hat.

Wenn fester Stickstoff längere Zeit mit Kanalstrahlen oder schnellen Kathodenstrahlen unter Stickstoffdurchströmung bombardiert ist, beobachtet man *ein dauerhaftes Nachleuchten*, das sich stundenlang praktisch unverändert hält.

Diese Änderung der Abklingungsgeschwindigkeit ist möglicherweise durch Einlagerung von desintegrierten Metallteilchen bedingt.

Die aufgespeicherte Energie, welche das dauerhafte Nachleuchten unterhält, verschwindet beim Umwandlungspunkt in der Form eines intensiven Leuchtens, wo die Banden N_1, N_2, N_3 und N_4 und bei Kanalstrahlenerregung die (A)-Serie beobachtet sind.

6. Argon mit Kanalstrahlen angeregt gibt, N_1 und N_2 und zwei Bandenserien (α) und (β). Sämtliche dieser Banden und Serien stammen von den äußerst kleinen Verunreinigungen mit Stickstoff. Von Argon selbst ist kein Leuchten nachgewiesen.

7. Mit schnellen Kathodenstrahlen bombardiert, gibt festes Argon ein noch intensiveres Leuchten, das aus N_1, N_2 und einer Reihe von Bandenserien besteht. Die Verwandtschaft der Serien mit denjenigen des festen Stickstoffs zeigt, daß auch in diesem Falle alle dominierende Linien von Spuren von Stickstoff emittiert werden.

Das Nachleuchten besteht aus N_2.

Die große Erregbarkeit des festen Argons ist also durch Spuren von der hoch erregbaren α-Modifikation des Stickstoffs verursacht.

Bei Hinzufügen von einigen Proz. Stickstoff wird das Spektrum (von N_1 und N_2 abgesehen) durch das ε-Bandensystem beherrscht. In diesem Falle treten auch N_1 und das ε-Bandensystem im Nachleuchten auf, aber die Abklingung ist schneller als für N_2 und N_4.

Das im Nachleuchten auftretende Leuchten ist für den festen Zustand charakteristisch, und die ähnlich gebauten Banden *A*, *B*, *B'*, *C*, *C'*, α, β, γ, γ', ϑ, δ, ζ, η, ε *müssen der α-Modifikation des festen Stickstoffs zugeschrieben werden.*

8. *Sämtliche* dieser Serien sind Oszillationsserien.

Die Energie der emittierten Strahlung könnte teilweise von einer Elektronenverschiebung (innere Ionisation), teilweise von Oszillationsquanten genommen werden.

Das ε-System entsteht durch Übergänge zwischen zwei Oszillationsniveausystemen.

Die Begrenzung und Intensitätsverteilung des ε-Systems zusammen mit der Quantentheorie des unharmonischen Oszillators gibt eine Bestimmung der O-Stellung der beiden Niveausysteme als auch die Richtung der Sprünge.

9. Die gefundene Deutung der ε-Systeme führt zu der folgenden Auffassung des physikalischen Vorganges:

Die Energiequelle für das ε-System ist ein Elektronensprung, der bei oszillationsfreiem Atom einer Frequenz $1/\lambda = 33974$ und einer Wellenlänge 2944 Å.-E. entspricht.

Nun kann das Atom vor dem Elektronensprung eine gewisse Zahl (m_1) von Oszillationsquanten besitzen, und bei dem Sprung können sich neue Oszillationsquanten in einer Anzahl ($m_0 - m_1$) bilden. Je nach der Größe von m_1 und ($m_0 - m_1$) wird das emittierte Energiequantum und damit die Wellenlängen von verschiedener Größe.

Das ε-System enthält Ionisationsenergie, aber keine oszillatorische Energie. *Die Oszillationen dienen nur dazu, die emittierten Quanten abzuändern.*

10. Dieselbe Anschauung ist auf die übrigen Serien überführbar. Alle Linien einer Serie entsprechen demselben Anfangszustand.

Bei dem Elektronensprung aber wird eine verschiedene Anzahl Oszillationsquanten im Atom zurückgehalten, und man bekommt eine Serie von Linien.

Die Bildung von diesen vielen und ungewöhnlich langen Oszillationsserien beruht also auf einer großen Schwingungsfähigkeit, welche das Stickstoffatom im Kristallverband bei tiefen Temperaturen besitzt.

11. Die hier gewonnene Ansicht über den physikalischen Vorgang bei Bildung der Oszillationsserien läßt sich vielleicht auch zu Bandenspektren des gasförmigen Zustands überführen.

Die Experimente bei tiefen Temperaturen, welche die Grundlage dieser Arbeit bilden, sind an dem Kryogenen Laboratorium in Leiden ausgeführt.

Für den Erfolg der Arbeit sind die Erfahrungen und Hilfsmittel dieses Laboratoriums unentbehrlich gewesen, und ich möchte auch gern bei dieser Gelegenheit den Herren Prof. Kammerlingh Onnes und Prof. W. H. Keesom für ihr liebenswürdiges Interesse und Hilfe meinen besten Dank aussprechen.

Oslo, 6. Februar 1926.

Bemerkungen zu den Tafeln.

Tafel III.

Nr. 1.	Nordlichtspektrum. Quarzspektrograph. Imp.-Ecl.-Platte. Cd-Vergleichspektrum.	
„ 2.	Nordlichtspektrum. Glasspektrograph. Imp.-Ecl.-Platte.	
„ 3.	Nordlichtspektrum. Glasspektrograph. Pankrom.-Platte.	
„ 4.	Fester Stickstoff. Glasspektrograph. Flavinplatte. Ne-Vergleichspektrum.	
„ 5.	Festes Argon. Argon-Kanalstrahlen. Funke 5 mm. Pankrom.-Platte.	He-Vergleichspektrum
„ 6.	„ N_2. Wehn.-Kathodenstrahlen. 630 Volt. Flavinplatte.	
„ 7.	„ N_2 von Ba. acid, schnelle Kathodenstrahlen. 4—5 mm Funken. Pankrom.-Platte.	
„ 8.	„ N_2	Schnelle Kathodenstrahlen. 4. mm Funke. Cl-Vergleichspektrum. Durchströmung von kondensiertem Gemisch.
„ 9.	„ Argon	
„ 10.	„ A + 0,24% N_2	
„ 11.	„ A + 4,7 „ N_2	
„ 12.	„ A + 4,7 „ N_2, Nachleuchten	
„ 13.	„ A + 10 „ N_2	
„ 14.	„ A + 21 „ N_2	

Tafel IV.

Nr. 1. Großer Glasspektrograph mit Telenegative.
„ 2—6. Großer Glasspektrograph ohne Telenegative.
„ 7—11. Quarzspektrograph von Fuess.
„ 12—14. Quarzspektrograph von Hilger.

He-Vergleichspektrum, wenn nicht anderes angegeben ist.

Nr.	Platte	Fester Stickstoff	Durchströmungsgas	Strahlen	Funke
1	Pankrom.	Stickstoff	Stickstoff	Schnelle Kath.-Strahlen	4—5 mm
2	„	A+53% N_2	A+53% N_2	„	6 mm
3	„	A+36% N_2	A+36% N_2	„	6
4	„	A+1% N_2	A+1% N_2	„	6
5	„	Argon	Argon	„	6
6	„	„	„	„	6
7	Imp. Ecl.	Stickstoff	Stickstoff	Wehn.-Kat.-Str.	165 Volt
8	„	„	„	„	480 Volt
9	Gev.-Sens.	„	„	Kanalstrahlen	6 mm
10	„	„	„	„	6
11	„	„	Wasserstoff	„	4,5
12	Hauff-U.-R.	„	Stickstoff	„	4
13	„	Argon	Argon	„	4
14	„	Stickstoff	Stickstoff	Schnelle Kath.-Strahlen	4

Tafel V.

Großes Glasspektrograph. Pankrom.-Platte. Schnelle Kathodenstrahlen. Funke 3—4 mm. Helium-Vergleichspektrum. Durchströmungsgas von der Zusammensetzung der festen Schicht.

Nr.	Feste Schicht	Nr.	Feste Schicht
1	A + Spur. N_2	6	A + 12,5% N_2
2	A + 0,1% N_2	7	A + 22,5% N_2
3	A + 1% N_2	8	A + 28,1% N_2
4	A + 14% N_2	9	A + 37,1% N_2
5	A + 4,5% N_2	10	A + 56,9% N_2

(Eingegangen 9. Februar 1926.)

2. *Neue Untersuchungen über die zeitliche Änderung der Spannung reiner Wasseroberflächen; von Ferdinand Schmidt und Hans Steyer.*

(Aus dem Radiologischen Institut der Universität Heidelberg.[1])

Einleitung.

Daß reine, frisch gebildete Wasseroberflächen eine größere Oberflächenspannung besitzen als ältere, ebenfalls reine Oberflächen, und daß sich daraus eine zeitliche Abnahme der Oberflächenspannung des Wassers in der ersten Zeit nach Bildung der Oberfläche ergibt, wurde bereits im Jahre 1887 von Hrn. Lenard[2]) vermutet und im Jahre 1910 von ihm weiter untersucht und diskutiert.[3]) Eine solche Abnahme der Oberflächenspannung wäre zu erwarten, wenn das Wasser verschiedene Sorten von Molekülen enthält (z. B. H_2O, H_4O_2, H_6O_3); es könnten dann diejenigen Moleküle sich an der Oberfläche des Wassers anhäufen, die eine geringere Spannung bewirken.[4]) Um festzustellen, ob dies wirklich der Fall sei, hatte Hr. Lenard Versuche ausgeführt, die Spannung völlig frischer Oberflächen nach der Meßweise der schwingenden Tropfen zu untersuchen.[3])[5]) Die Bewegungen dieser Tropfen sind jedoch unmittelbar nach ihrer Bildung außerordentlich kompliziert und daher hydrodynamisch nicht genügend sicher zu behandeln. Das gleiche gilt bei dem verwandten Meßverfahren der schwingenden Strahlen, das ebenfalls sehr frische Oberflächen benutzt[5]), jedoch, wenn es einwandfrei sein soll, die Nähe der Ausfluß-

1) Umgearbeitete und mit einigen Zusätzen versehene Dissertation des einen Verfassers (vgl. H. Steyer, Diss., Heidelberg, Juli 1924).

2) P. Lenard, Wied. Ann. **30.** S. 209. 1887.

3) P. Lenard, Heidelberger Ak. d. Wiss. 18. Abh. 1910.

4) G. Quincke, Ann. d. Phys. u. Chem. **139.** S. 1. 1870 hat zuerst solche Oberflächenanhäufungen bei Fremdstoffen nachgewiesen. In der hier vorliegenden Frage vgl. P. Lenard: „Probleme komplexer Moleküle", II. Heidelberger Akad. d. Wiss. A. **28.** S. 16f. Kap. V. 1914.

5) Vgl. die Besprechung bei P. Lenard, a. a. O. 1910 und N. Bohr, Proc. Roy. Soc. A. **84.** S. 395. 1910.

öffnung vermeiden und also wieder allerkürzeste Zeiten nach Bildung der Oberfläche ausschalten muß.[1])

Hr. Hiß[2]) arbeitete daher im Jahre 1913 ein neues Beobachtungsverfahren aus. Es gründet sich auf das Prinzip der Steighöhe. Neu hinzugefügt ist nur der Kunstgriff, daß erstens die oben verengte Steigröhre nur wenig höher aus dem Gefäß mit der Flüssigkeit herausragt, als es der Steighöhe bei gealterter, reiner Oberfläche entspräche, und daß zweitens ein über das obere Ende der Röhre hinwegstreichender Luftstrom die Flüssigkeit dort zerstäubt, so daß sich eine ganz frische Oberfläche bildet. Wird darauf der Luftstrom plötzlich abgestellt, und dauert es eine meßbare Zeit, bis die kapillar gehobene Flüssigkeitssäule sinkt, so ist damit die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung nachgewiesen und verfolgbar gemacht.[3]) Hr. Hiß untersuchte zunächst wäßrige Salzlösungen, also ohne Zweifel inhomogene Flüssigkeiten und fand dabei eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit von einem verhältnismäßig hohen Anfangswert gleich nach dem Abstellen des Luftstromes auf einen kleineren, dauernden Endwert. Bei diesen Lösungen betrug die Zeit vom Abstellen des Luftstromes bis zur Einstellung des Endwertes manchmal einige Sekunden. Schließlich untersuchte Hr. Hiß auch das Wasser. Er fand hier gleichfalls eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit, allerdings in viel geringerem Ausmaße als bei den anderen Flüssigkeiten; die zeitliche Abnahme war nach ein Hundertstel Sekunde nicht mehr nachweisbar. Betrachtete Hr. Hiß als Endwert der Oberflächenspannung des Wassers bei 16° C 7,52 mg/mm, so berechnete er daraus nach seinen Versuchen eine Anfangsspannung bei dieser Temperatur von 8,43 mg/mm und beobachtete 0,001 sec nach dem Abstellen des Luftstromes 8,28 mg/mm.

Die Ergebnisse, zu denen Hr. Hiß gelangte, zeigen, daß sein Beobachtungsverfahren von Wert ist zum weiteren Studium der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten und besonders zur Ermittelung ihrer Anfangsspannungen, die ein noch größeres Interesse beanspruchen, als die bisher fast ausschließlich untersuchten Endspannungen

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 385. 1924.
2) R. Hiß, Diss., Heidelberg. 26. Juli 1913.
3) R. Hiß, a. a. O., S. 8.

alter Oberflächen, da alte Oberflächen in ihrer molekularen Zusammensetzung gegenüber dem Flüssigkeitsinneren wesentlich verändert sein können.

Aufgabe der vorliegenden Untersuchung war es zunächst, das Untersuchungsverfahren des Hrn. Hiß zu verbessern und sodann unter peinlichster Vermeidung aller die Messung beeinflussender Fehlerquellen die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung des Wassers bei den verschiedensten Temperaturen zu beobachten. Endlich sollte vermittelst der angegebenen besonderen Steighöhenmethode bei möglichst vollkommener Benetzung der statische Endwert der Oberflächenspannung reinen Wassers bei mehreren Temperaturen gemessen werden, um gesicherten Anschluß an bereits vorliegende Kenntnis zu gewinnen.

Die Versuchsanordnung.

Die Versuchsanordnung, die in der vorliegenden Untersuchung verwendet wurde, war im Prinzip die gleiche, wie sie schon Hr. Hiß[1]) benutzt hatte. Es seien daher im folgenden nur einige Verbesserungen der Hißschen Anordnung näher beschrieben.

a) *Die Steigröhren.* Die zu unseren Versuchen benutzten Steigröhren aus Glas oder aus Quarz hatten die in der Fig. 1 ersichtliche Gestalt. Eine 4—5 mm weite zylindrische Röhre ist oben mit einer engen kreisförmigen Öffnung von etwa 0,8 mm Durchmesser versehen. An die Röhre sind ein Glas- oder Quarzstab, der zum Festhalten der Röhre dient, und eine nach oben gerichtete Spitze geschmolzen, die als Marke für die Ausmessung der Steighöhe der Flüssigkeit verwendet wird.

Fig. 1.

Um mit der Versuchsanordnung bis zur Grenze der erreichbaren Genauigkeit der Oberflächenspannungsmessung zu gelangen, müssen die kapillaren Öffnungen der Steigröhren möglichst kreisförmig und die Wand des Kopfes der Röhren möglichst dünn sein. Auch die Weite der Öffnungen ist nicht beliebig, sondern die Messungen waren dann am genauesten durchführbar, wenn der Radius der Öffnung sich zur Steighöhe verhielt wie 1 : 100,

1) R. Hiß, Diss., Heidelberg, 1913. S. 7f.

denn der Radius war durch Mittelbildung bis zu $^1/_{1000}$ mm festlegbar, während diese Grenze bei der Steighöhe bei 0,1 mm lag.

Nach vielen vergeblichen Versuchen, eine allen Forderungen gerecht werdende Steigröhre herzustellen, wurde folgender Weg als der beste erkannt: Eine zylindrische Röhre aus Glas von der oben angegebenen lichten Weite läßt man in einer Bunsenflamme (nicht im Gebläse, da sie dort zu weich wird) zusammenlaufen und bläst dann die Kopfwand möglichst dünn, ohne die Röhre aufzublähen. Nach dem Erkalten wird die Röhre auf einem schnell rotierenden Ölstein angeschliffen, bis gerade ein Loch einbricht. In einem Falle gelang es zufällig, schon auf diese Weise eine brauchbare Röhre mit sehr

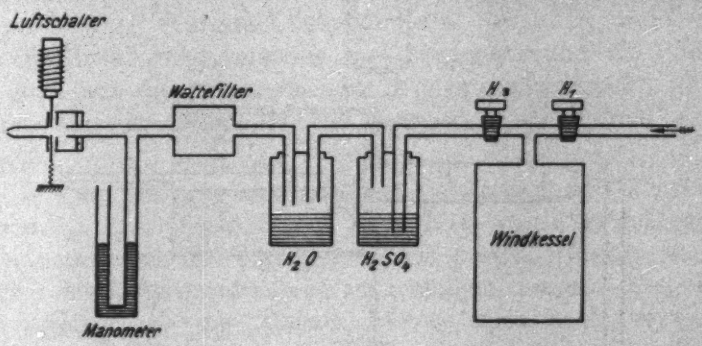


Fig. 2.

engem, sehr scharfrandigem und etwas ellipsenförmigem Loch zu erhalten. Sonst werden die Röhren mit einer rotierenden Ölsteinspitze ausgeweitet, bis die Öffnung bei Betrachtung unter dem Mikroskop keine Zacken mehr aufweist und möglichst kreisförmig geworden ist.

b) *Der Weg der Blaseluft.* Die zu untersuchende Flüssigkeit befand sich bei unseren Versuchen in einem Becherglas, das auf einem senkrecht verschiebbaren Schlitten angebracht war. In diese Flüssigkeit tauchte die Steigröhre. Die zum Zersprühen der Flüssigkeit benötigte Luft wurde von einer Ölkapselpumpe geliefert, die im Versuchsraum selbst aufgestellt war, um Luft von gleicher Temperatur zu erhalten, wie sie im Versuchsraum herrschte. Von der Pumpe wurde die Luft in einen Windkessel (vgl. die Fig. 2) geleitet, um die Pumpenstöße

auszugleichen. Zum Abfangen etwa mitgerissenen Öles strömte sie weiter durch Schwefelsäure, dann zur Wiedersättigung mit Wasser über eine Wasseroberfläche hinweg und schließlich noch durch ein Wattefilter. Von da gelangte sie an einem Quecksilbermanometer vorbei, welches die Konstanz des Druckes beobachten ließ, durch einen Luftschalter in das Blaseröhrchen, vor dessen einem Ende sich der Kopf der Steigröhre befand.

c) *Der Luftschalter.* Er hatte die in der Fig. 3 ersichtliche Form. Eine Messinghülse h von 2 cm Radius und 6 cm Länge ist an ihrem einen Ende mit einer Messingscheibe verschlossen, in deren Mitte sich eine Öffnung von 4 mm Durchmesser be-

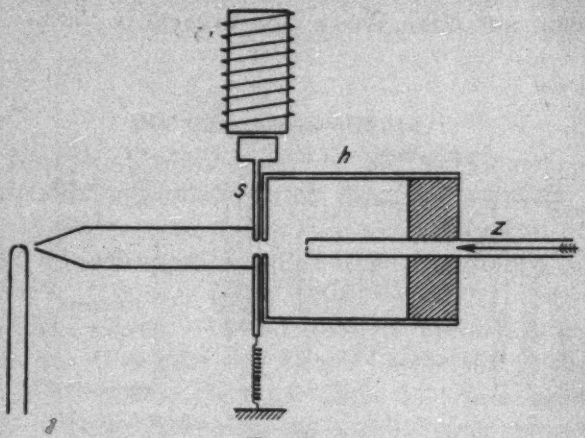


Fig. 3.

findet. Am anderen Ende ist mittels Paraffindichtung das Zuleitungsrohr z für den Luftstrom eingeführt. Vor der Messingscheibe ist ein seitlich in Führungen laufender Schieber s, ebenfalls mit einer 4 mm Bohrung versehen, angebracht. Oben trägt er ein Eisenstück, welches, von einem Elektromagneten angezogen, den Schalter öffnet. Das Schließen des Schalters geschieht durch eine Feder, die als Gegenkraft von unten anfaßt.

Das Blaseröhrchen war ziemlich lang (etwa 15 cm) und weit (5 mm Radius) gewählt, so daß ein allmähliches Abflauen des Luftstromes erreicht werden konnte. Damit sollte verhütet werden, daß die Flüssigkeit beim Abfallen eine durch den Luftstrom oder durch kinetische Energie bedingte senkrechte Kraftkomponente nach unten erhielt. Ein von Hrn. Hiß

zur Beseitigung seitlicher Luftwirbel in der Umgebung seines Luftschalters benutzter, selbstschließender Metallhahn konnte in Wegfall kommen, da er nur Erschütterungen hervorrief und seitliche Luftwirbel bei der neuen Konstruktion des Luftschalters ausgeschlossen waren.

d) *Zur Festlegung der Versuchstemperatur.* Bei den Versuchen war es nötig, daß die Temperaturen des zu untersuchenden Wassers, der Blaseluft und des Beobachtungszimmers möglichst genau miteinander übereinstimmten. Es wurde daher im allgemeinen der ganze Untersuchungsraum auf die verlangte Temperatur gebracht. Dies war in dem Temperaturbereich zwischen $-1{,}7^0$ C und $+36^0$ C möglich; für die Beobachtungen oberhalb 36^0 C wurde der Luftschalter, der Vertikalschlitten, das Gefäß mit dem Wasser und die Steigröhre in einen Wärmeschutzkasten aus Korkstein, welcher mit einem Gipsüberzug versehen war, eingebaut und die Blaseluft dadurch auf die entsprechende Temperatur gebracht, daß sie durch eine in heißes Wasser tauchende Glasspirale geleitet wurde.

e) *Zur Messung der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung.* Im Gegensatz zu Hrn. Hiß wurde in vorliegender Arbeit versucht, die Vorgänge in der Ausflußöffnung nach Abstellen des Luftstroms direkt zu verfolgen, um auf diese Weise festzustellen, ob das Wasser wegen einer noch wirkenden, größeren Oberflächenspannung bei einer am Vertikalschlitten eingestellten Höhe eine kurze Zeit hängen blieb oder gleich abfiel. Die Beobachtung geschah durch zwei Mikroskope, die beide auf die Öffnung der Steigröhre gerichtet waren und gegeneinander geneigt waren (vgl. Figg. 4a und 4b). Das eine Mikroskop 4b gestattete es, den Kopf der Röhre unter verschiedenen Winkeln schräg von oben zu beobachten. Damit war es möglich, den Augenblick festzuhalten, an dem die Flüssigkeit unter der Linie Mikroskop–Rand der Öffnung verschwand. Man konnte also auch nach dem Abstellen des Luftstroms das Wasser noch eine gewisse Zeit auf seinem Wege verfolgen. Mit einem Horizontalmikroskop (4a) und einem am Objektiv durch eine aufsteckbare Messinghülse befestigtes, total reflektierendes Prisma konnte die Ausflußöffnung senkrecht von oben beobachtet werden. War die Flüssigkeit noch innerhalb des kapillaren Kanals, so war dort bei Funkenbeleuchtung ein

Lichtpünktchen sichtbar, das sofort verschwand, wenn das Wasser abgefallen war. Die Zeitmessung geschah mit einem Helmholtzschen Pendel, in dessen Weg zwei Kontakthebel eingebaut waren. Der eine bediente den Magneten des Luftschalters, der andere, auf einem horizontalen Schlitten befestigt, öffnete zu geeigneter Zeit den Stromkreis eines Funkeninduktors, so daß der Kopf der Steigröhre jeweils von einem Funken beleuchtet wurde. Es war nun nicht angängig, mit dem schräg gestellten Mikroskop die Stelle genau einzustellen, wa das Wasser gerade abriß; denn sonst wäre mit beiden Mikroskopen, nur unter verschiedenem Winkel das gleiche beobachtet worden. Die *Einschlüpfzeit*, d. h. die Zeit, welche ver-

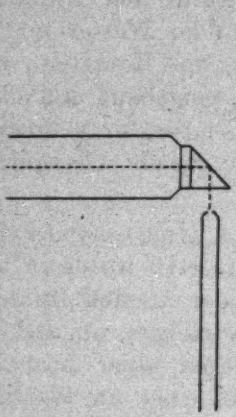


Fig. 4a.

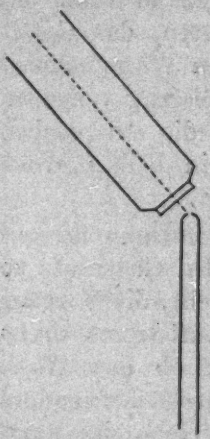


Fig. 4b.

streicht zwischen dem Abstellen des Luftstromes und dem Augenblick, an welchem das Wasser die Stelle des Abreißens erreicht, würde um die Zeitspanne, welche das Wasser braucht, um hängen zu bleiben, vergrößert erscheinen; nur dann konnte auf eine zeitliche Änderung der Oberflächenspannung geschlossen werden, wenn die Zeitdifferenz zwischen den Beobachtungen mit den beiden Mikroskopen nicht dauernd, sondern nur bei solchen Höhen, bei denen an ein Wirken einer ihr entsprechenden Oberflächenspannung nicht zu denken war, gleich Null war. Um das tatsächliche Anfangen des Hängenbleibens zu bestimmen, mußte extrapolatorisch vorgegangen werden (vgl. S. 454). Je nachdem, wie stark das eine Mikroskop geneigt

war, war es möglich, bald tiefer, bald weniger tief in die kapillare Öffnung hineinzuschauen. Dadurch wurde die Zeitdifferenz zwischen beiden Beobachtungen bald kleiner, bald größer. Für die Stelle des Hängenbleibens selbst sollte dieser Unterschied verschwinden, sobald so große Höhen eingestellt waren, daß an ein Wirken einer ihnen entsprechenden Oberflächenspannung nicht mehr gedacht werden konnte.

Vermeidung von Fehlerquellen.

a) *Erschütterungsfreiheit.* Es zeigte sich, daß bei Messungen in der Nähe des Endwertes der Oberflächenspannung der Flüssigkeitsspiegel derart gegen Erschütterungen empfindlich war, daß oft das Zuschlagen einer weit vom Versuchsraum entfernten Tür im Haus ein Abfallen der gehobenen Flüssigkeit verursachen konnte. Um bei den Messungen wenigstens von den Erschütterungen des größten Teiles der Versuchsanordnung selbst (Pendel, elektrische Schalter, Luftschalter, Pumpe) möglichst unabhängig zu sein, wurde der senkrecht stehende Schlitten mit dem Vorratsgefäß auf einer in die Hauswand eingemauerten Steinkonsole befestigt. Ebendort wurden drei Bunsenstative, durch Eisenstäbe miteinander verbunden, durch Schraubzwingen festgehalten. Eines dieser Stative trug die Steigröhre, das Thermometer zum Ablesen der Wassertemperatur und ein weiteres Thermometer zur Feststellung der an der Beobachtungsstelle herrschenden Lufttemperatur. Sämtliche übrigen Teile des Apparates, vor allem der nie ohne Erschütterungen arbeitende Luftschalter, mußten so um die Steigröhre angeordnet werden, daß eine Berührung zwischen beiden Teilen unmöglich war.

b) *Die Benetzung.* Wie bekannt, ist mit dem Auftreten eines Randwinkels eine Unsicherheit in der Messung der Oberflächenspannungswerte verbunden, wie auch in der Festlegung ihrer zeitlichen Änderung. Denn ein allmähliches Sinken der Oberflächenspannung läßt sich auch durch die zeitliche Ausbildung des Randwinkels erklären. Je größer nämlich der Randwinkel, desto geringer erscheint bei gleichem Wert der Oberflächenspannung die Steighöhe: sie ist dem Kosinus dieses Winkels proportional. Um ganz sicher zu gehen, daß bei unseren Versuchen die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung nicht auf diese Tatsache zurückzuführen war, wurden

unter anderem auch Steigröhren aus porösem Material, einer Mischung aus Kieselgur und Ton, probeweise benutzt. Diese saugten beim Eintauchen in Wasser ihre Poren voll, so daß die darin befindliche Luft zum Teil in zahlreichen Bläschen entwich. Brachte man auf ein so angefeuchtetes Stückchen Ton einen Tropfen Wasser, so verteilte er sich sofort über die ganze Oberfläche, was als Zeichen für gute Benetzung angesehen werden darf. Das in den Poren der Tonröhren vorhandene und beim Abstellen des Luftstroms aus ihnen hervorquellende Wasser wirkt auf die Bestimmung der Zeit fälschend ein; denn es wird ein längeres Hängenbleiben, das dem Wirken von Oberflächenspannungskräften zuzuschreiben wäre, vorgetäuscht, indem sich das Ausflußloch beim Abfallen der Flüssigkeit leicht wieder durch eine Wasserhaut schließt, welche den gleichen Lichtreflex, wie das gehobene Wasser, verursacht. Die Tonröhren waren daher für unsere Beobachtungen nicht geeignet.

Ferner wurde Quarz direkt auf seine Benetzung untersucht, und zwar in folgender Weise: Ein Stück Quarzglas wurde ausgeglüht und noch heiß in Wasser getaucht, dann herausgenommen und die auf seiner Oberfläche befindliche Wasserhaut beobachtet. Wäre keine Benetzung vorhanden gewesen, so hätte sich das Wasser zu Tropfen zusammenziehen müssen. Da dies aber nicht eintrat, durften wir annehmen, daß der Randwinkel zwischen Quarzglas und Wasser annähernd verschwindet. Steigröhren aus Quarz sind daher zu unseren Messungen gut brauchbar.

Da weiterhin kein Unterschied der Endwerte der Oberflächenspannung bei Verwendung von Quarz- oder Glasröhren festgestellt werden konnte, war die schon von Hrn. Hiß gemachte Annahme berechtigt, daß die Form der von uns benutzten Glasröhren, vor allem der möglichst kurz gewählte, kapillare Kanal — seine Wände waren möglichst schneidenförmig — den Einfluß mangelnder Benetzung beseitigt. Wir konnten daher auch mit Sicherheit Steigröhren aus Glas zur Messung der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung benutzen.

c) *Der Einfluß der Temperatur.* Alle Vorgänge, welche auf die Temperatur der Wasseroberfläche hätten fälschend einwirken können, mußten untersucht und beseitigt werden. Bei der

Arbeit des Hrn. Hiß war es nicht ganz sicher, ob nicht die sehr starke Abkühlung der Verdampfung unter dem Einfluß der Blaseluft von Nachteil war. Dies wurde dadurch vermieden, daß die Reinigung der Luft auf die oben beschriebene Weise durchgeführt wurde. Ob aber die Luft durch die Expansion an der Blasestelle selbst ihre Temperatur nicht verringerte, mußte erst festgestellt werden. Mit einem empfindlichen Thermoelement (Silber-Neusilber) konnten keine Temperaturdifferenzen beobachtet werden, die größer als 1° C waren, wenn nur die Blaseluft vor der Expansion schon die gleiche Temperatur hatte, wie der Untersuchungsraum. Um dies dauernd nachprüfen zu können, war ein Thermometer in die Luftzuleitung eingebaut, so daß die Luft an der Quecksilberkugel vorbeistreichen mußte. Eine weitere Temperaturstörung, die nicht unberücksichtigt bleiben durfte, war die Abkühlung der Flüssigkeitsoberfläche durch Verdunstung. Um diesem Umstand Rechnung zu tragen, mußte die Blaseluft mit Wasserdampf gesättigt werden, wie schon oben beschrieben ist; außerdem wurde die Luft in der Nähe der Blasestelle dadurch gesättigt gehalten, daß eine Glaskugel um die Steigröhre die Mikroskope und das Blaserohr eingebaut wurde, die mit einem offenen Ansatz in das Wasser des Vorratsgefäßes hineintauchte.

d) *Der Einfluß der Bewegung der Blaseluft.* Im Verlaufe der Versuche zeigte es sich, daß die Steighöhe von der Art des Abstellens des Luftstroms abhing. Versperrte man ihm durch den Luftschalter den Weg, so fiel das Wasser schon bei geringerer Höhe ab, als wenn man den Hahn H_2 (vgl. Fig. 2) am Windkessel mit der Hand langsam schloß. War der Hahn H_2 geschlossen, strömte also keine Luft mehr, so konnte der Luftschalter betätigt werden, ohne daß die Flüssigkeit bei den eingestellten größeren Höhen abfiel. Als Erklärung dieser Erscheinung kann vielleicht folgendes dienen: Wenn das Wasser hochgesaugt wird, muß an der Kuppe der Röhre ein gewisser Unterdruck herrschen, der sicher von der Geschwindigkeit der darüberblasenden Luft, also auch von ihrem Druck abhängt. Wird nun der Luftstrom plötzlich abgestellt, so sucht sich dieser Unterdruck möglichst rasch auszugleichen. Es stürzt aus der Umgebung die Luft an die Saugestelle und erzeugt dadurch kurz dauernd einen Überdruck und damit eine Kraftkomponente, welche das Wasser auch dann schon

zum Abfallen bringt, wenn es vermöge der Oberflächenspannung bereits hängen bleiben sollte. Dieser Überdruck, ausgedrückt und meßbar in Millimeter Flüssigkeitshöhe ($d\,h$), ist zur abgelesenen Steighöhe zu addieren. Um ihn kennenzulernen, war zu untersuchen, wie das $d\,h$ von dem Druck der Blaseluft für die verschiedenen benutzten Steighöhen abhing. Der eine der Verfasser[1]) konnte in dem Gebiete des Luftdrucks, mit dem dauernd gearbeitet wurde, annähernd ein lineares Wachsen von $d\,h$ bei steigendem Drucke feststellen. Hr. Dr. Kleinmann, der mit der Fortführung unserer Untersuchungen an Salzlösungen augenblicklich beschäftigt ist, hat die Abhängigkeit des $d\,h$ vom Blasedrucke bei reinem Wasser eingehender als wir bei den verschiedensten Steighöhen untersucht. Er findet, daß die Korrektionskurve ($d\,h$ in Abhängigkeit vom Druck der Blaseluft) nur für einen mittleren Druckbereich annähernd linear verläuft. Für kleinere Drucke in der Nähe vom Druck Null treten starke Abweichungen vom linearen Verlaufe ein. Änderungen an der Apparatur bedingen jedesmal eine neue Korrektionskurve. Man vermeidet dies, wenn man die Abszissen in geeigneten (dem bewirkten Unterdruck angepaßten) Einheiten ausdrückt, z. B. Druck 1 = Blasedruck, der eben noch zum Ansaugen der statischen Steighöhe ausreicht. Für größere Steighöhen als diejenige, die dem statischen Werte der Oberflächenspannung entspricht, nähern sich die einzelnen Korrektionskurven mehr und mehr der Kurve für die statische Steighöhe, so daß es in erster Näherung erlaubt ist, die Kurve für die statische Steighöhe auch für größere Steighöhen anzuwenden, sofern man mit geeigneten Blasedrucken arbeitet (etwa 2—$2^1/_2$facher Ansaugedruck).

e) *Der Einfluß der Wasserfallelektrizität.* Da nach Untersuchungen Hrn. Lenards beim Zersprühen des Wassers elektrische Aufladungen des Wassers oder der Steigröhre möglich waren, mußte untersucht werden, ob die in Frage kommende Spannungsdifferenz eine Veränderung der Oberflächenspannung zur Folge haben könnte. Dies wurde auf folgende Weise geprüft. Eine der benutzten Steigröhren aus Glas wurde auf chemischem Wege mit einem Silberüberzug versehen, so daß also der Kopf der Steigröhre in leitender Verbindung mit dem Wasser sich befand. Dies hatte keinen Einfluß, ebensowenig

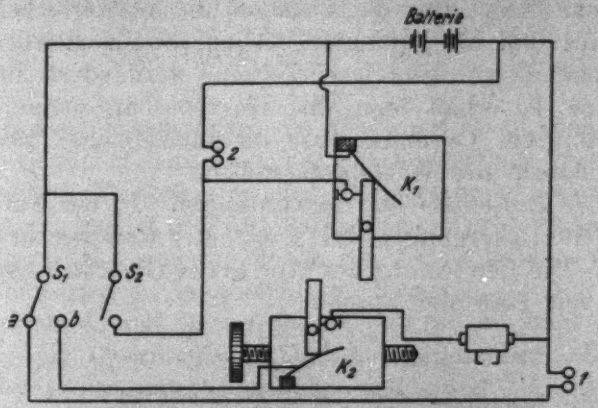
1) Vgl. H. Steyer, Diss., Heidelberg. S. 43. 1924.

eine absichtliche Aufladung des Wassers oder des versilberten Kopfes der Steigröhre mit einer Spannung von 10—20 Volt.

Die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung des Wassers.

a) *Das Beobachtungsverfahren.* Der Gang der Beobachtung war in kurzen Zügen folgender:

Die Pumpe lief dauernd; die Hähne H_1 und H_2 (vgl. Fig. 2) waren beide geöffnet; der Schalter S_1 (vgl. Fig. 5) wurde nach a gedreht, dadurch der Magnet zum Halten des Pendels erregt, das Pendel aus der Ruhelage an den Magnet gebracht. Sodann wurden die Kontakte K_1 und K_2 geschlossen, dadurch der Luft-



1 Magnet zum Halten des Pendels
2 Magnet zum Öffnen des Luftschalters
Fig. 5.

schalter geöffnet und gleichzeitig der Stromkreis des Funkeninduktors auf Schließung vorbereitet. Wurde jetzt S_1 nach b gedreht, so wurde dieser Strom geschlossen, gleichzeitig der Pendelmagnet stromlos. Das Pendel begann seinen Weg, öffnete bei K_1 den Strom des Luftschalters, schloß letzteren also, und öffnete bei K_2 den Induktorstromkreis, so daß ein Funke den Kopf der Steigröhre beleuchtete. Drehte man den Schalter S_1 wieder nach a, so schwang das Pendel gegen den Haltemagneten zurück, in die Ausgangslage, und war zu neuer Zeitgebung bereit. Während dieses Vorganges beobachtete man durch das eine Mikroskop schräg von oben den Flüssigkeitsspiegel in der Öffnung der Steigröhre und verschob K_2 so lange, bis der Lichtreflex des Funkens gerade unter dem Rand der Öffnung verschwand. Um die Stelle des Loches auch im Dunkeln

fixieren zu können, wurde der Kopf der Steigröhre mit einer Glimmlampe schwach erhellt. War der Zeitpunkt nun festgestellt, bei welchem eben der Lichtpunkt bei dieser Beobachtungsweise nicht mehr zu sehen war (in den Tabellen $K_{2,1}$), so wurde die Beobachtung mit dem anderen Mikroskop wiederholt, und auch hier die Stellung von K_2 aufgeschrieben ($K_{2,2}$). Die sich aus beiden Beobachtungen ergebende Differenz ($d K_2$) wurde auf Zeit umgerechnet ($d t$). War diese Zeit auch bei großen Höhen noch vorhanden, so wurden mehrere Meßreihen bei verschiedener Neigung des einen Mikroskops ausgeführt, um auf das gesuchte $d t = 0$ bei großen Höhen extrapolieren zu können. Trägt man als Abszissen die $d t$-Werte bei großen Höhen auf und als Ordinaten die zu jeweils gleichen Oberflächenspannungen gehörigen Zeiten, vermindert um diese Zeitspanne, so erhält man eine Kurvenschar, deren Schnittpunkte mit der Ordinatenachse die tatsächlichen Zeiten des Hängenbleibens des Wassers darstellen.

b) *Die Ergebnisse der Beobachtungen.* In der Tab. 1 sind einige Versuchsergebnisse bei konstanter Temperatur wiedergegeben. Die Berechnung des Wertes der Oberflächenspannung geschah mit Hilfe der Formel:

$$\alpha = \frac{r \cdot (s_0 - \frac{1}{3} r) \cdot \sigma}{2} .$$

Hierin bedeutet:

α die Oberflächenspannung,
r den Radius der Steigröhre,
σ das spezifische Gewicht des Wassers,
s_0 die endgültige, korrigierte Steighöhe des Wassers.

In der Formel ist der Einfluß des Meniskus der Wassersäule mitberücksichtigt. In erster Annäherung ist die Annahme hinreichend, daß die Flüssigkeitsoberfläche halbkugelig gekrümmt sei, daß also von dem Flüssigkeitszylinder $\pi r^2 h$ die Halbkugel $2 r^3 \pi / 3$ abgezogen werden muß, wenn man das an dem Umfang der kapillaren Öffnung hängende Volumen der Drucksäule erhalten will.

c) *Die Abhängigkeit der zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung des Wassers von der Temperatur.* Nachdem durch diese und andere Versuche es sich einwandfrei gezeigt hatte, daß die Oberfläche des Wassers eine gewisse Zeit braucht, um ihren Endzustand zu erreichen, wurde systematisch unter-

Tabelle 1.

Glasröhre Nr. 2. $r = 0{,}130$ mm, $d = 70$ mm.

s_0 mm	T °C	$K_{2,1}$ mm	$K_{2,2}$ mm	dK_2 mm	α mg/mm	dt 10^{-3} sec	t 10^{-3} sec
160,4	20,0	38,88	38,85	0,03	10,36	0,05	[1]
157,4	20,3	47,65	47,60	0,05	10,27	0,08	[2] *
152,4	20,3	47,48	47,40	0,08	9,84	0,13	*
146,4	19,8	38,79	38,70	0,09	8,75	0,15	0,00
132,3	20,3	38,77	38,62	0,15	8,54	0,25	0,10
127,3	19,7	38,65	38,26	0,39	8,21	0,65	0,50
123,1	19,8	36,35	35,63	0,72	7,94	1,25	1,10
120,0	19,7	44,82	43,50	1,32	7,70	2,15	2,00 *
116,9	19,3	44,47	42,64	1,83	7,54	3,00	2,85 *
115,9	20,0	35,65	33,20	2,45	7,49	4,20	3,95
113,9	19,8	33,20	30,00	3,20	7,37	5,25	5,10

sucht, ob diese Erscheinung von der Temperatur abhängig sei, oder ob, wie Hr. Hiß annahm, der Anfangswert der Oberflächenspannung des Wassers von der Temperatur unabhängig sei. Die folgende Tab. 2 gibt die gefundenen Werte wieder.

In der Fig. 6 sind die Werte der Tab. 2 bei den verschiedenen Temperaturen graphisch aufgetragen.

Zwischen 4° und 5° war ebenso, wie bei 36° keine zeitliche Änderung der Oberflächenspannung wahrnehmbar. Die Messungen bei 16° an einer Quarzröhre und bei 18° bei einer Glasröhre sind aus mehreren Versuchsreihen extrapoliert, während die anderen Reihen ohne diesen Vorgang gefunden werden konnten, da für sie das dt bei großen Höhen sehr klein war ($0{,}1 \cdot 10^{-3}$ sec oder kleiner).

Zu Tab. 2 ist noch folgendes zu bemerken: Die Anfangswerte der Oberflächenspannung des Wassers steigen von dem Werte 7,57 mg/mm bei 4° C zunächst mit steigender Tempe-

1) Die Kurve zu dieser Tabelle vgl. Fig. 6 bei 20° C. Die beobachteten Punkte sind mit × eingetragen. Die Zahlen dieser Tabelle sind aus zwei Versuchsreihen zusammengestellt. Bei der einen Reihe war die Einschlüpfzeit durch Einstecken eines Kapillarrohres in den weiteren Teil der Steigröhre wesentlich verlängert worden als bei der anderen (*). Aber trotzdem blieb dt erhalten, womit nachgewiesen war, daß in diesem Falle eine Extrapolation unnötig war.

2) Da in der Zeitmessung geringfügige Schwankungen auftraten (10^{-4} sec), war es erlaubt, die ersten vier Beobachtungen bei ganz verschiedenen Höhen mit der gleichen Zeit zu belegen und $0{,}15 \cdot 10^{-3}$ sec als dt für große Höhen anzusprechen.

Tabelle 2.

8° C		10° C		12,5° C		16° C		18° C		20° C		25° C		30° C		36° C	
α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec	α_t mg/mm	$\frac{1}{t}$ 10^{-3} sec
8,90	0,0	9,47	0,0	9,85	0,0	9,48	0,0	9,20	0,0	8,75	0,0	8,00	0,0	7,88	0,0	7,17	0,0
8,54	0,6	9,20	0,25	8,91	1,0	8,98	0,5	8,90	0,25	8,54	0,1	7,87	0,1	7,78	0,2	7,18	0,0
7,86	2,3	9,00	0,5	7,90	3,5	8,48	1,1	8,60	0,55	8,21	0,5	7,67	0,25	7,66	0,4	7,10	∞
7,62	6,6	8,82	0,75	7,70	4,9	7,98	2,2	8,30	1,1	7,94	1,1	7,48	1,0	7,55	0,6		
7,57	∞	8,63	1,0	7,60	7,1	7,78	3,0	8,20	1,25	7,70	2,0	7,38	1,6	7,45	0,9		
		8,35	1,5	7,49	∞	7,58	4,1	8,10	1,40	7,54	2,8	7,32	2,5	7,21	3,6		
		8,15	2,0			7,53	4,9	8,00	1,6	7,43	3,9	7,29	3,1	7,20	∞		
		7,99	2,5			7,43	∞	7,90	1,8	7,37	5,1	7,27	4,0				
		7,89	3,0					7,80	2,1	7,38	∞	7,26	∞				
		7,72	4,0					7,70	2,7								
		7,55	5,0					7,60	3,3								
		7,52	∞					7,50	4,6								
								7,40	∞								

ratur sehr stark an und erreichen zwischen 11 und 18° ein Maximum, das nur wenig unter dem Wert von 10 mg/mm liegt. Von dieser Temperatur ab fällt der Anfangswert wieder, ändert sich in dem Temperaturbereiche zwischen 23° und 30° nur wenig und erreicht bei ungefähr 36° den statischen Wert. Die Zeit, welche die Oberfläche des Wassers zur Erreichung ihres Endzustandes braucht, bewegt sich zunächst zwischen 0,007 und 0,009 sec, fällt bei etwa 20° auf 0,006 sec, um dann von 25° ab um einen Wert von 0,004 sec zu schwanken. Sämtliche Beobachtungen zeigen, wie es die angewandte Methode auch nicht

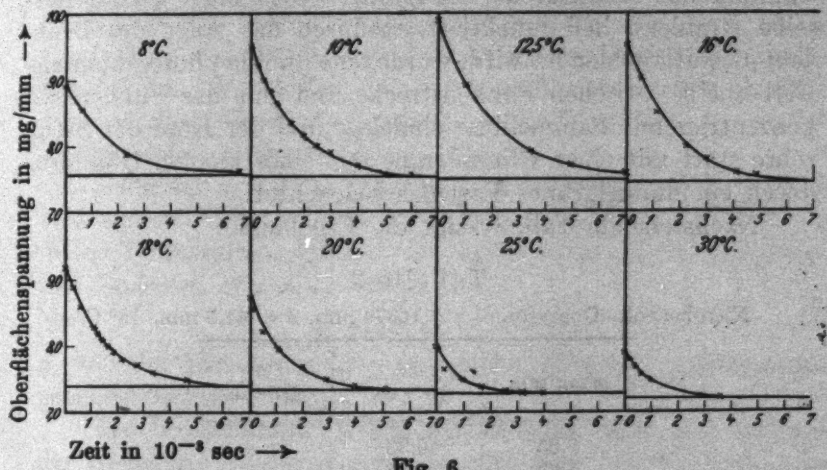


Fig. 6.

anders erwarten ließ, eine Abnahme der Oberflächenspannung mit der Zeit. Wie die Einstellung der Oberflächenspannung unter 4° und über 36° erfolgt, kann nur vermutet werden, da ein Ansteigen der Oberflächenspannung mit der Zeit nicht beobachtet werden konnte.

d) Beobachtungen mit Nitrobenzol. Ehe im folgenden Abschnitt die Besprechung obiger Ergebnisse folgen soll, sei an dieser Stelle eine Untersuchung nachgetragen, die zur Prüfung dafür angestellt worden war, ob alle störenden oder eine zeitliche Änderung der Oberflächenspannung des Wassers vortäuschenden Einflüsse beseitigt waren. Wie schon Hr. Hiß gezeigt hatte, bleibt die Eigenschaft einer Flüssigkeit, ihre Oberfläche zeitlich auszubilden, auf solche beschränkt, die verschiedene Molekülsorten in sich enthalten, also Lösungen

oder Stoffe, welche Polymerisation zeigen. Die einheitlich zusammengesetzten, homogenen Flüssigkeiten zeigten keine zeitliche Änderung der Oberflächenspannung. Zu diesen letzteren Stoffen zählt nach Ramsay und Shields Benzol und Nitrobenzol. Da Benzol wegen der Feuersgefahr in der Nähe des Funkens nicht beobachtet werden konnte, wurde mit den nötigen Vorsichtsmaßregeln (Einbau eines Ventilators zum Absaugen der gesundheitsschädlichen Dämpfe) Nitrobenzol untersucht. Da diese Flüssigkeit gelblich ist und daher das blaue Licht des benutzten Aluminiumfunkens sehr stark absorbiert, während das Material der Steigröhre (Glas oder Quarz) dasselbe strahlend hell reflektiert, wodurch das Auge des Beobachters stark geblendet wird, wurde eine dunkle photographische Gelbscheibe zwischen Funkenstrecke und eine das Funkenlicht konzentrierende Sammellinse eingelegt und der Kopf der Steigröhre statt mit einer Glimmlampe mit einer kleinen Glühbirne durch ein dunkelgrünes Farbglas beleuchtet.

Nachstehende Tab. 3 zeigt die Ergebnisse:

Tabelle 3.

Nitrobenzol: Quarzröhre, $r = 0{,}374$ mm, $d = 41{,}9$ mm, 18° C.

α mg/mm	$d\,t$ 10^{-3} sec	t 10^{-3} sec
5,25	0,33	—
4,63	0,33	—
4,56	0,41	—
4,52	0,33	—
4,50	0,33	—
4,47	0,33	—
4,44	0,41	—
4,43	0,33	—
4,40	0,49	0,00
4,37	1,07	0,58
4,35	1,38	0,89
4,34	—	—

Der in dieser Tabelle aufgezeichnete kleine Gang der Oberflächenspannung bewegte sich in sehr kleinen Grenzen; die Abweichung beträgt weniger als 1 Proz. des Wertes der Oberflächenspannung und ist schon nach $^1/_{1000}$ sec nicht mehr wahrnehmbar. In vorliegendem Falle war die Steighöhenbestimmung mit Schwierigkeiten verbunden, da während der Einstellung der Zeitpunkte durch das Zersprühen der Flüssigkeit oft

zwischen Anfang und Ende derselben Beobachtungsreihe eine Höhendifferenz von 0,1 mm auftrat und sich die ganze Änderung in einem Höhenintervall von 0,8 mm abspielte. Daß der scheinbare Gang der Oberflächenspannung nicht ganz verschwand, konnte seinen Grund in diesen Beobachtungsschwierigkeiten haben. Jedenfalls ließ sich aus dieser Untersuchung mit Sicherheit schließen, daß alle, eine zeitliche Änderung der Oberflächenspannung vortäuschenden Einflüsse vermieden waren.

e) *Deutung der Versuchsergebnisse.* Bei der gefundenen zeitlichen Änderung der Oberflächenspannung von Flüssigkeiten handelt es sich nach der Auffassung von Hrn. Lenard um die Einstellung einer bestimmten Konzentration komplexer Moleküle an der Oberfläche. Es ist somit die Möglichkeit gegeben, wie bei allen derartigen Vorgängen, die Erscheinungen in folgender Form mathematisch zu fassen:

Bedeutet α_t die bei einer bestimmten Temperatur zu einer bestimmten Zeit gehörige Oberflächenspannung, α_0 den zu dieser Temperatur gehörigen Anfangswert, α_∞ den entsprechenden Endwert, $\Delta\alpha = \alpha_0 - \alpha_\infty$, so ist:

(2)[1] $$\alpha_t = \alpha_\infty + \Delta\alpha \cdot e^{-at}.$$

a, von der Dimension einer reziproken Zeit, sei „*Abklingungsgeschwindigkeit*" genannt.

Die beobachteten Werte stimmen sehr gut mit den aus der Gleichung (2) berechneten überein (vgl. Fig. 6), wenn man in ihr jeweils die beobachteten Werte von α_0 und α_∞ einsetzt und der Größe a einen Zahlenwert zwischen 500 und 1200 zuschreibt.

Trägt man weiter als unabhängige Variabeln die Temperatur auf und zeichnet die Kurven der Oberflächenspannung bei konstanten Zeiten, so erhält man die in der Tab. 4 und der Fig. 7 dargestellte Verteilung.

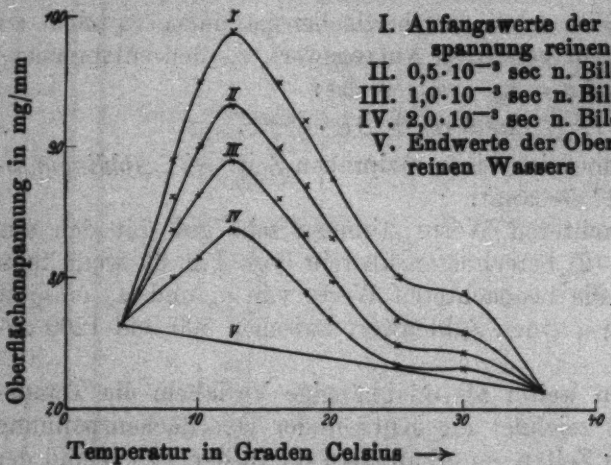
Betrachtet man die diesen Werten entsprechende Kurvenschar (vgl. Fig. 7), so ist leicht zu erkennen, daß sich Erscheinungen von größeren Oberflächenspannungen dem Endwert überlagern. Da diese Erscheinungen mit der Zeit sehr schnell abnehmen, kann es sich nicht um Erscheinungen oder Zustände der Oberfläche handeln, sondern sie müssen in der inneren Kon-

1) Analog einer Gleichung aus P. Lenard, „Probleme komplexer Moleküle" II. S. 18. Gleichung Nr. 14.

Tabelle 4.

Zeit	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00	1,50	2,00	2,50	3,00	4,00	5,00	$6{,}00 \cdot 10^{-3}$ sec
° C	Oberflächenspannung in mg/mm											
8,0	8,93	8,77	8,62	8,49	8,36	8,15	8,01	7,90	7,83	7,72	7,67	7,64
10,0	9,50	9,23	9,00	8,84	8,64	8,35	8,15	7,99	7,90	7,70	7,59	7,58
12,5	9,87	9,57	9,31	9,08	8,89	8,56	8,37	8,13	7,99	7,86	7,69	7,63
16,0	9,48	9,22	8,98	8,74	8,60	8,27	8,10	7,89	7,78	7,60	7,53	7,48
18,0	9,20	8,93	8,70	8,50	8,33	8,07	7,88	7,75	7,66	7,53	7,47	7,43
20,0	8,75	8,53	8,30	8,18	7,97	7,84	7,69	7,59	7,52	7,43	7,39	7,37
25,0	8,00	7,81	7,67	7,56	7,48	7,38	7,33	7,29	7,28	7,27	7,26	7,26
30,0	7,88	7,70	7,60	7,49	7,42	7,32	7,29	7,24	7,22	7,20	7,20	7,20

stitution des Wassers begründet sein. Die Form der Kurven läßt auf zwei sich addierende Zustände schließen, welche in der Schnelligkeit ihrer Ausbildung und ihrer Temperaturlage verschieden sind. Im Bereich des ersten Maximums (4—16°) ist



I. Anfangswerte der Oberflächenspannung reinen Wassers
II. $0{,}5 \cdot 10^{-3}$ sec n. Bildg. d. Oberfläche
III. $1{,}0 \cdot 10^{-3}$ sec n. Bildg. d. Oberfläche
IV. $2{,}0 \cdot 10^{-3}$ sec n. Bildg. d. Oberfläche
V. Endwerte der Oberflächenspannung reinen Wassers

Fig. 7.

die Geschwindigkeit des Abfalls etwa halb so groß, wie im Bereich des zweiten, weniger ausgeprägten Maximums (22—36°), die höchste Abweichung des ersten Maximums liegt zwischen 10 und 13°, die des zweiten zwischen 25 und 30°.

Sämtliche Kurven schneiden die Linie der statischen Werte bei etwa 4° und 36°. Über die Fortsetzung der Kurven außerhalb dieses Temperaturbereiches kann vorläufig nichts ausgesagt werden.

Die statischen Werte der Oberflächenspannung des Wassers.

Während die seither besprochenen Messungen hauptsächlich die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung des Wassers betrafen, sollte nun die eingangs charakterisierte Steighöhenmethode zur Bestimmung der statischen Werte der Oberflächenspannung in dem Temperaturbereich zwischen 4° und 35° C angewandt werden. Daß letzteres mit genügender Sicherheit ausgeführt werden konnte, gewährleistete die gute Benetzbarkeit der verwendeten Steigröhren (Quarz) und auch die sehr genau auszuführende Messung der Steighöhe. Um ein Abfallen der Flüssigkeit herbeizuführen, genügte oft eine Verstellung von einigen hundertstel Millimetern des senkrechten Schlittens; das bedeutet im Mittel etwa 0,05 Proz. der ganzen Höhe. Allerdings wäre diese Genauigkeit vollkommen zwecklos, wenn es nicht gelänge, den Radius der Öffnung der Steigröhre ebenso genau zu bestimmen. Was hier auch nur 0,1 Proz. bedeutet, mag folgende kurze Überlegung zeigen: Der meist angewendete Steigröhrendurchmesser betrug 0,7 mm, davon ergeben 0,1 Proz. 0,0007 mm, schon große Lichtwellenlängen, die praktisch unmeßbar klein und auch durch Mittelbildung nicht zu erreichen sind. Andererseits bedeutet 0,1 Proz. im Werte der Oberflächenspannung eine Einheit der zweiten Dezimalen nach dem Komma.

a) *Die Ausmessung der Steigröhrenöffnungen.* Zur Ausmessung des Durchmessers des kapillaren Kanals wurden mehrere Methoden angewandt:

I. Ausmessung mit einem Mikroskop.

Zu berücksichtigen war dabei ein etwa auftretender Einfluß der Beleuchtungsart. Sie wurde daher weitgehend variiert. Die Steigröhre wurde wagrecht durch ein Bunsenstativ gehalten und durch ein auf einem Stelltischchen befindliches Horizontalmikroskop anvisiert. Gemessen wurden vier verschiedene Durchmesser, die um 45° gegeneinander verdreht waren.

II. Ausmessung mit Hilfe eines Objektschraubenmikrometers.

Die Steigröhre wurde auf dem verschiebbaren Tisch eines Objektschraubenmikrometers befestigt, unter einem stark vergrößernden Mikroskop verschoben und so der Abstand der beiden Ränder der Öffnung direkt auf $^1/_{1000}$ mm abgelesen.

III. Um die Ausmessungen mit dem Mikroskop noch durch eine andere Methode prüfen zu können, wurden flache Metallsonden von rechteckigem Querschnitt benutzt, die schwach konisch verliefen. Eine solche Sonde wurde in das Loch der Steigröhre eingeführt und die Berührungsstelle des Randes der Öffnung mit der hineingesteckten Sonde mit einer feinen Stahlnadel markiert. An dieser Stelle wurde dann die Sonde in ihrer Breite und Dicke mit dem Objektschraubenmikrometer gemessen, um auf die Diagonale als den Durchmesser des Loches schließen zu können.

Da es möglich war, daß beim Einpassen der Sonden an ihren Kanten elastische Deformation eintrat, und deshalb der mittlere Durchmesser zu groß erschien, wurden die Kanten der Sonden mit feinem Schmirgelpulver abgerundet, so daß der Krümmungsradius der kleinen Rechtecksseiten etwas kleiner wurde als der der kapillaren Öffnung; dadurch war es dann auch möglich, mit der Breitenmessung allein auszukommen.

Als Gesamtmittel erhielten wir unter anderen für die Quarzröhre *b* nach der Methode III $2r = 0{,}7716$ mm und nach den Methoden I und II $2r = 0{,}7721$ mm, was eine Differenz von 0,0005 mm oder 0,07 Proz. darstellt. Damit dürfte wohl die höchstmögliche Genauigkeit erreicht sein, welche man mit mikroskopischer Messung überhaupt erreichen kann. Bei den Berechnungen der Absolutwerte derOberflächenspannung galt 0,7720 mm als Durchmesser der Öffnung der Quarzröhre *b*.

Um den absoluten Wert der Oberflächenspannung bestimmen zu können, mußte auch die zweite Konstante der Röhren gemessen werden, d. h. der Abstand *d* der als Marke dienenden Spitze vom Kopf der Steigröhre (vgl. Fig. 1). Mit Hilfe dieses Wertes war dann auf die eigentliche Steighöhe s_0 zu schließen. Der Abstand *d* wurde, wie vorher die Sonden mit dem Zeissschen Objektschraubenmikrometer ausgemessen. Bei der Quarzröhre *b* fand sich $d = 41{,}35$ mm.

Für andere Quarz- und Glasröhren wurden die Messungen in derselben Weise ausgeführt.

b) *Die Beobachtungsweise.* Nachdem es sich für jeden Fall gezeigt hatte, daß die Temperatur des Wassers, der Umgebung (des Versuchsraums) und der Blaseluft miteinander übereinstimmten, wurde der Schalter S_2 (vgl. Fig. 5) geschlossen und

dadurch der Luftschalter geöffnet. Der Windkessel wurde mit der Pumpe bei geschlossenem Hahn H_2 auf etwa 0,8 Atm. Überdruck aufgepumpt, die Pumpe abgestellt und der Hahn H_1 geschlossen. Wurde H_2 geöffnet, so saugte die Luft die Flüssigkeit in der Steigröhre hoch. Nach einigen Augenblicken des Zersprühens des Wassers wurde H_2 langsam wieder geschlossen. Jetzt wurde beobachtet, ob die Flüssigkeit hängen blieb. Dieses Verfahren wurde mehrmals wiederholt und dabei die Länge des herausragenden Endes der Steigröhre durch Heben und Senken des Vorratsgefäßes mit dem Schlitten so lange variiert, bis das Wasser gerade oben hängen blieb.

c) *Ergebnisse der Beobachtungen.* Für einige Temperaturen seien die Ergebnisse in der Tab. 5 zusammengestellt.

Tabelle 5.

Temp. ° C	Benutzte Röhre	$2r$ d. Röhre mm	d d. Röhre mm	s_0 mm	α mg/mm	Beobachter	Mittelwert α mg/mm
8,2	Glas 1	0,7060	47,10	43,16	7,577	H. Steyer	bei 8° 7,55
8,4	„	0,7060	47,10	42,90	7,533	„	
10,0	Glas 1a	0,7060	47,82	42,26	7,468	F. Schmidt	bei 10° 7,49
10,2	„	0,7060	47,82	42,46	7,521	„	
11,9	Quarz b	0,7720	41,35	39,09	7,552	H. Steyer	bei 12° 7,54
12,0	„	0,7720	41,35	39,00	7,535	„	
12,1	„	0,7720	41,35	39,05	7,546	„	
11,9	„	0,7720	41,35	39,25	7,580	F. Schmidt	
11,8	Glas 1a	0,7060	47,82	42,26	7,466	„	
18,0	Quarz a	0,7485	41,90	39,73	7,390	H. Steyer	bei 18° 7,40
18,2	„	0,7485	41,90	39,80	7,402	„	

Insbesondere wurde als Mittelwert aus zahlreichen weiteren Messungen unter Verwendung gut benetzender Quarzröhren bei 18° C

7,395 mg/mm

für die Oberflächenspannung reinen Wassers gefunden. Vergleicht man damit die Ergebnisse der bisher zur Oberflächenspannungsmessung ausgiebigst angewandten Steighöhenmethode, so findet man gute Übereinstimmung bei Hrn. Volkmanns[1])

1) Volkmann, Wied. Ann. 53. u. 56. 1894/95.

Wert, 7,42 mg/mm bei 18° C. Andere Beobachter geben wesentlich kleinere Werte an. Der Grund hierfür liegt offenbar darin, daß die Steighöhenmethode nicht die Oberflächenspannung α einer Flüssigkeit mißt, sondern ihre Verquickung mit dem meist sehr veränderlichen und schlecht faßbaren Randwinkel ω, $\alpha \cdot \cos \omega$. Nur wo der seltene Fall vollkommener Benetzung vorliegt, wie in dieser Untersuchung durch Verwendung von Quarzröhren, wird die Oberflächenspannung α selbst gemessen.

In der Tab. 5 finden sich in dem Temperaturbereich zwischen 8° und 12° C starke Schwankungen der gemessenen Oberflächenspannungswerte, während bei Temperaturen von 18° an aufwärts diese nicht auftraten, wie besondere Versuche in diesem Temperaturbereich zeigten. Jedenfalls werden diese Schwankungen dadurch hervorgerufen, daß ungefähr bei 12° C die größte Abweichung des Anfangswertes vom Endwerte der Oberflächenspannung liegt, und hier daher die zeitliche Änderung der Spannung störend bei den Beobachtungen wirken kann.

Der hier gefundene Wert der Oberflächenspannung des Wassers für 18° C ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert, den man für die gleiche Temperatur mit der Bügelmethode[1]) erhält, die zurzeit wohl die beste vorhandene Methode zu genauester Messung von Oberflächenspannungen ist. Auch ist Übereinstimmung mit den anderen guten Meßmethoden (Reflexionsmethode von Eötvös und der Methode der schwingenden Strahlen[2]), soweit zu erwarten, vorhanden. Daher ist auch die zeitliche Änderung der Oberflächenspannung des Wassers gut an alle Kenntnis über den Endwert angeschlossen.

Zum Schlusse möchten wir auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrat Prof. Dr. P. Lenard für viele wertvolle Ratschläge unseren Dank aussprechen.

Heidelberg, Januar 1926.

1) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 381f. 1924.
2) P. Lenard, Ann. d. Phys. 74. S. 386. Tab. I. 1924.

(Eingegangen 15. Januar 1926.)

3. *Über Messungen der Leuchtdauer der Atome an Alkalimetallen, Sauerstoff und Stickstoff;* von *Hans Kerschbaum.*

(Gekürzte Münchener Dissertation.)

(Hierzu Tafel VI und VII.)

1. Einleitung.

Über Messungen der Leuchtdauer der Atome an Wasserstoff und Sauerstoff und die Dämpfung der Spektrallinien hat W. Wien[1]) zum ersten Male im Jahre 1919 Ergebnisse veröffentlicht. In zwei weiteren Veröffentlichungen wurden von ihm diese Untersuchungen auf andere Gase (O_2, N_2, He) und auf Hg-Dampf ausgedehnt.

Es schien nicht ohne Interesse zu sein, diese Untersuchungen noch weiter fortzusetzen und auf andere Elemente auszudehnen. Auf Anregung von Hrn. Geheimrat Prof. Dr. W. Wien unternahm ich aus diesem Grunde den Versuch, Messungen der Leuchtdauer der Atome und der Dämpfung der Spektrallinien an Alkalimetallen vorzunehmen.

Bei den Versuchen, einen brauchbaren Alkalikanalstrahl für diese Messungen herzustellen, traten bei den sehr langen Belichtungszeiten und der Benutzung von besonders empfindlichen Platten Spektrallinien der Füllgase (O_2, N_2) auf, die man bisher im Kanalstrahl auf den Platten noch nicht in meßbarer Schwärzung erhalten hatte und die somit nicht in den Kreis der Untersuchungen gezogen werden konnten.

Es handelt sich um die Bogenlinien des Sauerstoffs (6158 Å, 4368 Å) und des Stickstoffs (6610 Å, 4113 Å, 4105 Å). Es zeigte sich, daß diese Bogenlinien außerordentlich viel langsamer abklingen als die Funkenlinien, die von W. Wien[2]) untersucht wurden. Quantitative Messungen dieser Unterschiede wurden dieser Arbeit angeschlossen.

1) Ann. d. Phys. 60. S. 597. 1919; 66. S. 229. 1920; 73. S. 483. 1924.
2) Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.

Um Gewißheit und Kenntnis über die Ladung der Träger der gemessenen ausgesandten Linien zu erhalten, wurden für O_2 und N_2 auch Ablenkungsaufnahmen gemacht. Aufnahmen dieser Art sind zum erstenmal von W. Wien[1]) an O_2 und N_2 hergestellt worden. Es wurden in dieser Arbeit diese Aufnahmen auf den gelben, orange und roten Spektralbereich ausgedehnt. Die Ablenkung der Linien der Alkalimetalle im Abklingleuchten wurde von E. Rupp[2]) aufgenommen. Zur Berechnung der Dämpfungskonstanten der Spektrallinien und der Leuchtdauer der Atome ist die Geschwindigkeit der Kanalstrahlteilchen als bekannte Größe erforderlich. Aus diesem Grunde wurden die Dopplerverschiebungen an den Alkalimetallen und den Bogenlinien des O_2 und N_2 gemessen.

2. Die Methode zur Messung der Leuchtdauer der Atome.

Die Methode zur Messung der Leuchtdauer der Atome hat W. Wien[3]) in seiner ersten Veröffentlichung dargelegt. Das Prinzip der Messung ist in kurzen Zügen das folgende: Es wurde der Kanalstrahl des zu untersuchenden Elementes plötzlich aus einem Raum hohen Druckes (dem Druck des Entladungsraums) in einen Raum (Beobachtungsraum) sehr niedrigen Druckes gebracht. Der Kanalstrahl hörte dort, da er nicht mehr zum Leuchten erregt wurde, bald zu leuchten auf. Der Strahl wurde mit einem spaltlosen Spektrographen aufgenommen und der Schwärzungsabfall der Linie, den man auf der Platte erhielt, ausphotometriert. W. Wien stellte fest, daß die zeitliche Abnahme der Lichtemission durch eine e-Funktion dargestellt werden kann, durch

$$e^{-2\alpha\frac{y}{v}},$$

v ist die Geschwindigkeit des Kanalstrahlteilchens, y die vom Kanalstrahl zurückgelegte Weglänge, 2α die Dämpfungskonstante. T die mittlere Leuchtdauer ist

$$T = \frac{1}{2\alpha}.$$

Der Schwärzungsabfall der Kanalstrahllinie wurde verglichen mit dem einer Vergleichslinie, die auf derselben Platte unter

1) Ann. d. Phys. **69.** S. 325. 1922.
2) Ann. d. Phys. **73.** S. 1. 1924.
3) Ann. d. Phys. **60.** S. 597. 1919.

den gleichen Bedingungen wie die Linie des Kanalstrahles (gleicher Spektrograph, gleiche Belichtungszeit, gleiche Entwicklung) aufgenommen wurde. Der Schwärzungsabfall der Vergleichslinie, die durch ein Geißlerrohr oder das kontinuierliche Band des Spektrums einer Lampe erzeugt wurde, wurde durch einen keilförmigen Absorptionstrog hervorgerufen und berechnet sich als e-Funktion

$$e^{-k\gamma y};$$

k ist der Absorptionsindex der Flüssigkeit pro Zentimeter Flüssigkeitsschicht, $\gamma = \operatorname{tg}\beta$, β ist der Keilwinkel des Troges, y eine bestimmte Weglänge von einer gegebenen Grenze ab gerechnet. Durch Variation von k wurde erreicht, daß die Schwärzungskurve des Vergleichsspektrums der Kurve der Kanalstrahllinie annähernd gleich wurde. Da die Anordnung der Aufnahmen so gewählt wurde, daß die Weglängen y einander gleich waren, konnte man setzen:

Kanalstrahlschwärzung = Vergleichslichtschwärzung.

$$e^{-2\alpha\frac{y}{v}} = e^{-k\gamma y}.$$

Daraus errechnet sich die mittlere Leuchtdauer der Atome

$$T = \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{k\gamma v}.$$

Für die Auswertung der erhaltenen Schwärzungskurven bestehen zwei Möglichkeiten. Die erste schon angedeutete besteht darin, daß man durch Variierung des Absorptionsindex es erreicht, daß Vergleichskurve und Kanalstrahlschwärzung übereinstimmen — damit erhält man direkt den für die Kanalstrahlkurve gültigen Absorptionsindex. Die zweite, die auch theoretisch schon von W. Wien[1]) in seiner ersten Arbeit dargelegt und bewiesen wurde, besteht darin, daß man die mit beliebigem Index aufgenommene Kurve umrechnet auf die Kanalstrahlkurve. Es ist eine einfache Transformation, bei der durch geeignete Wahl von k_1/k, worin k_1 der neue Absorptionsindex bedeutet, und durch entsprechende Änderung der Abszisse eine neue Kurve entsteht, die der Kurve des Kanalstrahles leicht angeglichen werden kann und somit ergibt sich k_1 der für sie nötige Absorptions-

1) Ann. d. Phys. 60. S. 606. 1919.

index. Eine Änderung des Keilwinkels würde ebenfalls eine Änderung der Kurve bedeuten. In dieser Arbeit wurde immer mit demselben Keilwinkel gearbeitet und nur der Absorptionsindex variiert.

Von den beiden angegebenen Auswertungsmethoden wurden beide verwandt. Die letztere zum Schluß fast ausschließlich, da sich ergab, daß, wenn man die Vergleichskurve nur angenähert gleich der des Kanalstrahles aufnimmt und die volle Angleichung durch Rechnung ausführt, man gute Genauigkeit und Exaktheit erreichen kann.

Als Absorptionsflüssigkeit wurde die von W. Wien[1]) angegebene benutzt — die von Hrn. Goldberg[2]) empfohlene Mischung von Brillantschwarz und Violettschwarz der Badischen Anilin- und Sodafabrik und Naphtholgrün von der Firma L. Casella in Frankfurt a. M. Die Absorptionsmessungen wurden mit einem Spektralphotometer von König-Martens mit einer Beleuchtungsvorrichtung von Martens ausgeführt und zwar gesondert für die einzelnen Spektralbereiche, in denen die auszumessenden Linien lagen. Filtrierung der Flüssigkeiten und Nachmessung nach Gebrauch schützte vor Fehlern. Der Absorptionsindex k ist angegeben pro Zentimeter Flüssigkeitsschicht.

Als Trog wurde ein Leyboldtrog benutzt mit Emailkittung. $\operatorname{tg} \beta = \gamma$ betrug dann 0,071. Der Winkel $\beta = 4^0\,4'$.

Die Genauigkeit und Exaktheit der Messung hängt ab von der Möglichkeit, die Spannung und mit ihr die Geschwindigkeit der Kanalstrahlteilchen möglichst konstant zu erhalten. Die Schwärzungsmessungen wurden mit einem Hartmannschen Mikrophotometer durchgeführt, für die Dopplerverschiebungen wurde noch ein registrierendes Photometer von P. P. Koch verwendet. Es wurde versucht, die Ungenauigkeiten, die in diesen Ausmessungen liegen, durch Sorgfalt auf ein Minimum zu beschränken. Die vorherrschende Stelle in der Ungenauigkeit nimmt die Inhomogenität des Kanalstrahles und damit zusammenhängend die Geschwindigkeitsmessung durch die Dopplerverschiebung ein. Vor allem bei der geringen Geschwindigkeit der Bogenlinien des O_2 und der Alkalien war es nicht ganz leicht, einen genauen Wert der

1) Ann. d. Phys. 60. S. 606. 1919.
2) Zeitschr. f. wissenschaftl. Photographie 10. S. 244. 1912.

Geschwindigkeit zu erhalten. Ein Überblick über die erhaltenen Teilwerte gibt Berechtigung zu der Annahme, daß die Fehlergrenze auf keinen Fall 15 Proz. überschreitet, eher darunter zu suchen ist.

3. Die Versuchsanordnung.

Über die Anordnung zur Aufnahme der Vergleichsspektren ist schon alles Wesentliche gesagt.

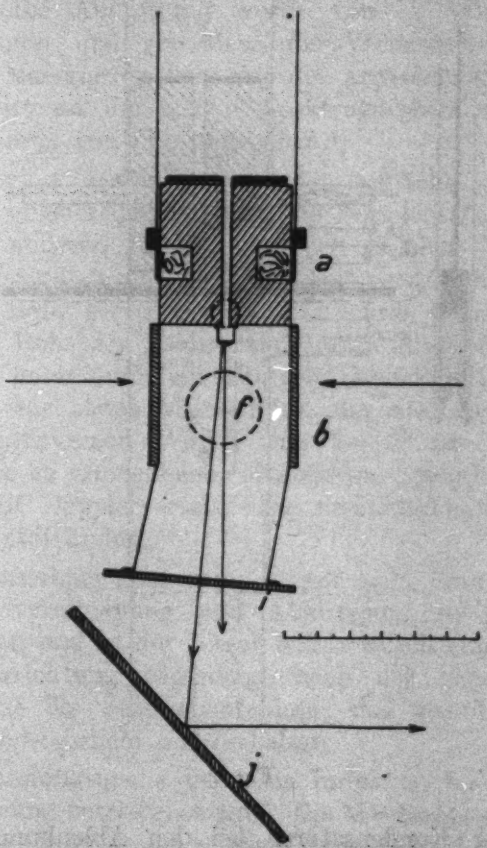


Fig. 1.

Figg. 1 u. 2_2 geben schematisch den benutzten Beobachtungsraum wieder.

Die O_2- und N_2-Kanalstrahlen wurden nach der Wienschen Durchströmungsmethode erzeugt. O_2 und N_2 wurden direkt

aus Bomben entnommen. Die Alkalikanalstrahlenerzeugung wird im nächsten Paragraphen eingehend besprochen werden.

Der ganze Beobachtungsraum bestand aus Messing, und auf das an den Kanal ansetzende Messingrohr waren die Fenster b/b' aufgekittet. a/a' ist eine Wasserkühlung, c/c' die

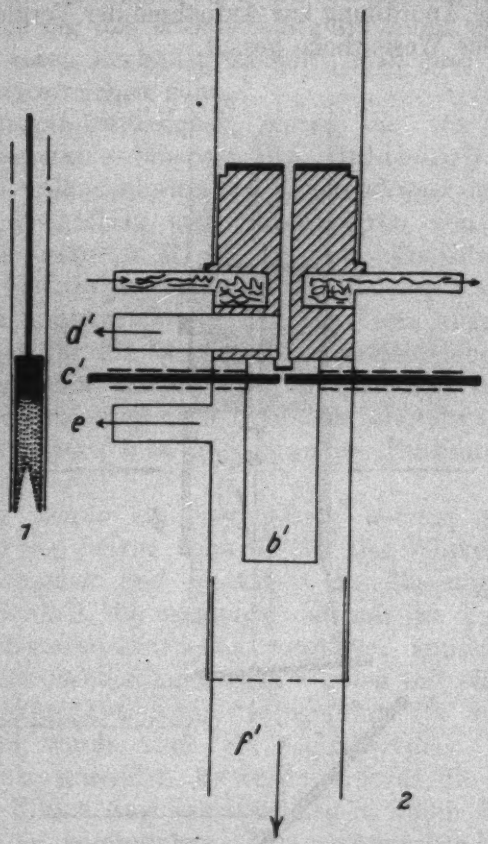


Fig. 2.

Stellung der Kondensatoren bei den Ablenkungsaufnahmen, d/d' ist die Zuführung des Pumprohres, e die Zuführung zu einem Mac Leod, mit dem der Druck gemessen werden konnte, f' ist ein Pumpansatz. Als Pumpen wurden verwendet für den Beobachtungsraum eine Gaede-Stahldiffusionspumpe, im Kanal und Entladungsraum wurde mit einer Glasdiffusionspumpe,

der als Vorpumpe eine rotierende Gaedepumpe diente, gepumpt. Hg-Dämpfe wurden von der Röhre durch Kühlung der Zuleitungsröhren in flüssiger Luft ferngehalten. Bei den Abklingungsaufnahmen betrug der Druck im Beobachtungsraum ungefähr 0,0002—0,0006 mm Hg-Druck. Der Kanal hatte einen Durchmesser von 3 mm und lief aus in ein angelötetes Messingröhrchen von 5 mm Länge und 4 mm Durchmesser, das durch einen Spalt von 3 mm Länge und 0,2 mm Breite und 1 mm Tiefe gegen den Beobachtungsraum abgeschlossen war. Dieselbe Anordnung wurde von W. Wien in seiner Arbeit benutzt und vor allem die Verbesserung durch das angesetzte Messingröhrchen, das die Anvisierung des Strahles vom Austritt an durch den Spektrographen wesentlich erleichtert, wurde von ihm angegeben.[1])

Zu Beginn der Arbeit wurden zunächst die Abklingaufnahmen angefertigt und dann die Doppleraufnahmen später mit einem anderen Rohre unter den gleichen Verhältnissen. Um die darinliegende Ungenauigkeit auszuschalten, wurde später das Rohr Fig. 1 benutzt. Es wurde durch ein seitlich angesetztes Rohr der Beobachtungsraum ausgepumpt und der Raum nach unten durch eine Spiegelglasscheibe (*i*) verschlossen. Das Rohr war etwas abgeschrägt, um die Anvisierung des Strahles unter einen Winkel von 5—10° für die Dopplerverschiebung zu ermöglichen. Durch eine Spiegelanordnung (*j*) konnte somit Dopplerverschiebung und Abklingungsaufnahme gleichzeitig stattfinden.

Die Aufnahme ging dann so vor sich. Am Tage wurde die Dopplerverschiebung und Abklingung zu gleicher Zeit aufgenommen und in der Nacht wurde durch eine selbsttätige Ausschaltvorrichtung begünstigt nach der gleichen Belichtungszeit wie die Strahlenaufnahme, das abends in Betrieb gesetzte Vergleichslicht ausgeschaltet.

Als Spannungsquelle diente ein Induktor, der mit 220 Volt Primärspannung betrieben wurde. Die Wechselspannung wurde durch zwei hintereinander geschaltete Ventilröhren gleichgerichtet. Diese hatte uns freundlicherweise die Firma Gundlach, Gehlberg in Thüringen, zur Verfügung gestellt, und ich bin ihr aus diesem Grunde zu außerordentlichem Danke ver-

1) Ann. d. Phys. 66. S. 229. 1920.

pflichtet. Die Röhren haben sich sehr gut bewährt und waren mir vor allem bei Erzeugung der Alkalikanalstrahlen, wie später dargelegt wird, unentbehrlich. Die Spannung betrug bei N_2- und O_2-Kanalstrahlen ungefähr 16—20000 Volt. Genaue Messungen wurden nicht ausgeführt, nur auf Konstanthaltung der Spannung durch Messung an einer Funkenstrecke gesehen. Bei der gleichzeitigen Doppleraufnahme war ja die Kenntnis der Spannung unnötig. Die Abklingungsmessungen an N_2 und O_2 wurden auch bei absolutem Gleichstrom zur Kontrolle durchgeführt, der einer Stabilivoltanlage der Firma Siemens & Halske[1]) entnommen wurde.

Als photographische Platten wurden verwendet für die Dopplerverschiebungsaufnahmen und die Abklingaufnahmen im blauen Gebiet ausschließlich die Ultrarapidplatten von Hauff, für die Aufnahmen im Rot-, Gelb- und Orangegebiet die panchromatische Rapidplatte von der Firma Perutz A.-G. und eine panchromatische Platte „Procédé" von Lumière und Jouglas, Paris. Die letztgenannten Platten zeichneten sich durch besonders feines Korn und hohe Empfindlichkeit zugleich im blauen Gebiet besonders aus. Die Rapidplatte von Perutz dürfte ihr aber wohl ebenbürtig sein. Diese Platten waren, was Empfindlichkeit und Haltbarkeit und Sicherheit anbelangt, den selbst sensibilisierten Platten — mit denen Versuche angestellt wurden — vorzuziehen. Entwickelt wurde mit Glyzin und Metolhydrochinon. Die Belichtungszeiten betrugen für die N_2- und O_2-Aufnahmen 9 bis 10 Stunden, d. h. für die roten Gebiete und die Bogenlinienaufnahmen, für die Alkaliaufnahmen etwa 5—6 Stunden.

Zwei Spektrographen kamen in Anwendung, zwei große Spektrographen der Firma Steinheil mit je drei schweren Flintprismen. Spektrograph I, der für die Abklingung benutzt wurde, besaß ein Öffnungsverhältnis der Kameralinsen von 1 : 8. Spektrograph II hatte doppelte Brennweite und doppelte Dispersion und eignete sich für die Doppleraufnahmen besonders gut. Seine Dispersion wurde für die einzelnen Linien, für die die Dopplerverschiebung gemessen werden sollte, genau festgestellt. Für die hauptsächlichsten Linien betrug sie

---

1) Die Stabilivoltanlage verdankt das Phys. Inst. der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft.

H_2	H_β	26,1 Å/mm
Li	4602	20 „
Na	4500	19 „
O_2-Bogenlinie . . .	4368	17 „
O_2-Funken	4415	18 „
N_2-Bogenlinie . . .	4105	11 „
N_2-Funken	443	18 „

4. Die Methode zur Herstellung von Alkalikanalstrahlen.

Um die Abklingung des Leuchtens der Alkalimetallatome messen zu können, war es nötig, einen brauchbaren Alkalikanalstrahl herzustellen. Es mußte von ihm große Helligkeit, Konstanz und lange Dauer verlangt werden, wollte man auch die roten und gelben Linien in genügend starker Intensität auf der Platte erhalten.

Versuche wurden ausgeführt mit den bisher zu anderen Zwecken gebrauchten Methoden. Die Methode auf Platinblech das Salz zu erwärmen, wie sie von Aston[1]) und Dempster[2]) in verschiedenen Formen und Abänderungen benutzt wurden, erwiesen sich wegen ihrer geringen Intensität und Haltbarkeit als unbrauchbar für diese Arbeit. Auch die Versuche mit Anodenstrahlen, wie sie von Gehrcke und Reichenheim[3]) ausgearbeitet wurden, führten nicht ganz zu dem gewünschten Ziel. Die Intensität der Anodenstrahlen nach dem Durchlaufen des Kanals ist gering.

Auf verschiedene Weise wurde nun versucht, einen brauchbaren Strahl herzustellen, und es gelang schließlich, angeregt durch eine neue Methode von Aston[4]), eine Anordnung auszuarbeiten, die einen schönen, lichtstarken Alkalikanalstrahl ergab, der für längere Zeit konstant erhalten werden konnte. Aston brachte — in geringem Abstande von seiner Kathode — einen Stahlzylinder an, den er mit einem Gemisch von Alkalijodid und Graphit füllte. Legte er nun Spannung an den Zylinder, so bekam er Alkalikanal- und Anodenstrahlen, die aber außerordentlich inkonstant waren, da sie abhingen von der Alkalidampfbildung im Entladungsraum. Außerdem brauchte er stets ein Füllgas (O_2, N_2) zur Anregung und zur Aufrechterhaltung der Entladung. Um der Inkonstanz der Strahlung

1) Phil. Mag. 42. S. 436. 1921.
2) Phys. Rev. 9. 1918; 11. S. 316. 1918.
3) Ann. d. Phys. 25. 1908; 38. S. 747. 1910.
4) Phil. Mag. (6) 47. S. 385. 1924.

abzuhelfen, legte er zwei Kathoden hintereinander, erdete direkt die zweite, die erste dagegen über eine Glühventilröhre. Dadurch erhielt er ein stets konstantes Spannungsgefälle in der Röhre. Der Strahl, den man erhält, ist aber immer noch für spektroskopische Arbeiten, speziell für Abklingungsaufnahmen zu lichtschwach.

Folgender Gedankengang führte nun zum Ziel. Die Möglichkeit, Alkalimetalldampf in genügender Menge in das Entladungsrohr einzuführen und darin zu erhalten, ergäbe die Ausbildung eines Alkalikanalstrahles. J. Stark[1]) versuchte diesen Gedanken zu verwirklichen, indem er das Entladungsrohr durch einen elektrischen Ofen erwärmte und das eindestillierte Alkalimetall verdampfen ließ. Diese Methode, die außerordentlich mühsam und sehr wenig haltbar ist (das Röhrenmaterial zersprang ständig), diente ihm dazu, die Dopplerverschiebung zu messen. Die Methode, Alkalisalz auf einem Platinblech zu glühen, wie es Aston und Dempster[2]) taten, verfolgte denselben Gedanken, doch liegt hier ein großer Nachteil in dem schnellen vollständigen Verdampfen des Salzes und somit in einer zeitlich sehr beschränkten Dauer des Strahles. Es war also zu versuchen, das allzuschnelle Verdampfen des Salzes zu verhindern, den Dampf im Entladungsrohr zu erhalten und zugleich eine gleichmäßige Dampfbildung zu erreichen.

Diese Forderungen sind bis zu einem gewissen Grade in einem Entladungsrohr von folgender Gestalt erfüllt:

Ein gewöhnliches Kanalstrahlentladungsrohr (vgl. Fig. 3) mit seitlich angesetzter Anode lief aus in einen großen Schliff. Auf diesen Schliff war eine Messingkappe gekittet, in die ein Messingrohr eingelötet war.

Ein Hartglasrohr führte in diesem Messingrohr in der Mitte der Entladungsröhre bis etwa 3—4 cm vor die Kathode. In dieses Rohr wurde an einer Eisenstange ein Stahlzylinder eingeführt, soweit, daß der Rand des Zylinders abschloß mit dem Rande des Glasrohres. Der Zylinder war ungefähr 4 cm lang, sein Durchmesser betrug 6 mm. Er war auf einer Länge von etwa $3^1/_2$ cm ausgebohrt und zwar so, daß der übrigbleibende Rand möglichst dünn wurde.

1) Ann. d. Phys. 21. S. 457. 1906.
2) a. a. O.

In den Stahlzylinder wurde vom Kristallwasser durch Ausglühen befreites LiCl, NaCl bzw. KCl eingepreßt. Wird das Rohr evakuiert und legt man Spannung an die gewöhnliche Kanalstrahlanode, so wird ein Stromdurchgang zunächst durch die Verunreinigungen ermöglicht, die aus dem Salz herauskommen (O_2, H_2). Verschwinden diese — die Zeit, die dazu erforderlich ist, beträgt bei einem Strom von 10—12 Milliamp. etwa 10 bis 15 Minuten —, so steigt die Spannung in dem Rohr und es entstehen Kathodenstrahlen, die auf das Salz auftreffen und eine starke Erwärmung hervorrufen. Diese Erwärmung genügt, das Salz zum Verdampfen zu bringen. Das Erwärmen des Zylinders erhitzt auch die Glaswand der Entladungsröhre auf eine Länge von etwa 10 cm von der gut gekühlten Kathode ab gerechnet. Der entstehende Dampf kann sich deshalb nur langsam an ihr kondensieren. Es ist also in dem Raum des Entladungsrohres, in dem das größte Spannungsgefälle herrscht — kurz vor der Anode — ständig Alkalidampf, und so entsteht ein heller Alkalikanalstrahl. Da die Kathodenstrahlen immer nur die vorderste Metallsalzschicht erwärmen, wohl eine Folge der Wärmeleitungsverhältnisse im Rohr, so wird immer nur wenig von dem Salz in Dampf verwandelt und zwar konstant, Schicht um Schicht. Ein Zylinder, der vorzeitig aus dem Rohr genommen wird, zeigt das deutlich durch seine kegelförmige Aushöhlung (vgl. Fig. 2_1). Es scheint, als ob schon die kältere Metallwand des Zylinders genügt, das Salz langsamer verdampfen zu lassen. Das Salz in dem Zylinder in der oben angegebenen Größe wird etwa

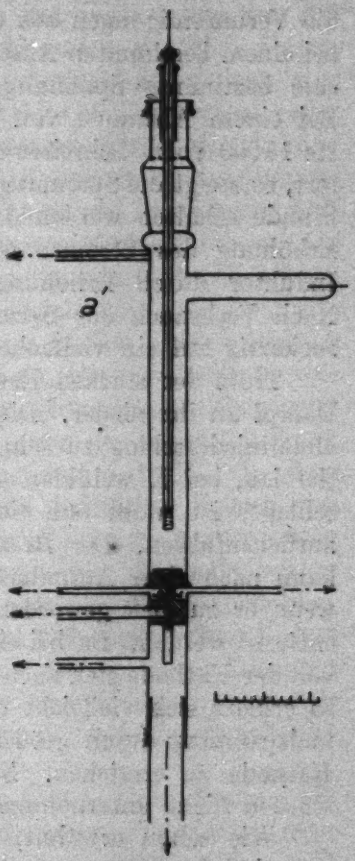


Fig. 3.

in 1—$1^1/_2$ Stunden verbraucht, solange hält es bei Li, bei Na und K etwas kürzer. Die Dauer hängt ab von der gewünschten Spannung und Intensität der Strahlung.

Die Spannung des Rohres ist abhängig von der Dampfbildung, höhere Spannung ruft größere Dampfbildung hervor wegen der größeren Energie der Kathodenstrahlen. Nachdem die Verunreinigungen aus dem Rohre entfernt sind, stellt sich bei einem bestimmten Abstande des Zylinders von der Kathode eine bestimmte Spannung ein, die ziemlich konstant bleibt. Bei einem Abstande von 3—4 cm beträgt diese etwa 13000 bis 15000 Volt. Schreitet die Aushöhlung des Zylinders weiter fort, so steigt die Spannung etwas, kann aber auf ihrem früherem Stande erhalten werden durch Erhöhung des Stromes. Diese Erhöhung des Stromes ist leicht beim Betriebe mit einem Induktor durch Erhöhung des Primärstromes zu erreichen. Nach Verbrauch des Salzes im Zylinder steigt die Spannung ruckartig auf ein vielfaches.

Trotz der starken Erwärmung der Glaswand schlägt sich Dampf an ihr nieder. Dieser Beschlag scheint ein kolloidaler Metallniederschlag zu sein. Er ist bei Li violettblau, bei Na tiefblau, bei K weißblau — die blaue Färbung des Li-Niederschlages ist wohl auf die Verunreinigung des Li durch Na zurückzuführen. Der Beschlag stört die Entladung nicht und kann nach einer Aufnahme oder nach einer bestimmten Zeit, wenn er zu dick geworden ist, leicht mit einem nassen Tuch entfernt werden. Da bei einer Abstandsänderung des Zylinders von der Kathode sich auch die Kondensation wesentlich ändert, so erklärt sich vielleicht daraus die Möglichkeit, höhere Normalspannung durch größeren Abstand des Zylinders von der Kathode zu erreichen. Nähere Versuche in dieser Richtung wurden nicht unternommen.

Wie schon erwähnt, wurde die Spannung einem Starkstrominduktor entnommen, und sie wurde gleichgerichtet durch zwei Ventilröhren. Die Spannung betrug meist etwa 13000 bis 15000 Volt, der Strom 8—10 Milliamp. Die Ventilröhren arbeiteten bei dieser Belastung sehr schön konstant. Die Erwärmung des Zylinders kann leicht durch Stromerhöhung bis zur Weißglut und dem Verschmelzen des Hartglases mit dem Zylinder getrieben werden. Es besteht danach sicher die Möglichkeit, diese Methode auch auf noch schwerer schmelzbarere Elemente als die Alkalimetalle es sind, auszudehnen.

Der Kanalstrahl, den man erhält, ist bei Li rot, Na gelb, K weißblau und von großer Intensität. Die Belichtungszeiten für die Abklingungsaufnahmen betrugen für die blauen Linien etwa 5—6 Stunden (3—4 Anoden), für die roten und gelben etwa 5—6 Stunden (etwa 5 Anoden). Durch den Wechsel der Stahlzylinder werden diese Aufnahmen natürlich ein wenig mühsam. Auch diese Methode also hat noch wenig von der Eleganz der Herstellung der Kanalstrahlen von den Gasen. Füllgase wurden nie eingeführt, es bestand zwar dazu eine Kapillarzuführung, die die Möglichkeit bot, Sauerstoff oder Stickstoff bei abgebrochener Strahlenerzeugung einzuführen, um von neuem die Erwärmung des Zylinders herbeizuführen. Trotzdem also kein Füllgas eingeführt wurde, zeigten die Aufnahmen nach langen Belichtungen ganz geringe Spuren von O_2, bedingt wohl durch die Verunreinigung des Salzes. Die H_2-Linien, die stark auftraten, sind bedingt durch die Reinigung des Rohres, da noch immer etwas Wasser in den außerordentlich hygroskopischen Salzen enthalten ist. Der Wasserstoff verschwindet später aber ganz. Die geringe gemessene Geschwindigkeit der H-Atome zeigt, daß H_2 nur im ersten Stadium, wo noch keine Dampfbildung existiert, auftritt. In dem Beobachtungsraum konnten nicht die geringsten Spuren von Metalldampf durch die Dopplerverschiebung nachgewiesen werden. Er wird durch die wassergekühlte Kathode vorher vollständig kondensiert. Um die ruhende Linie für die Dopplerverschiebung zu erhalten, mußte man aus diesem Grunde fast senkrecht den Spalt anvisieren, erhielt also etwas das Leuchten des Entladungsrohres. Das ist der Grund, warum auf den registrierenden Doppleraufnahmen von Li und Na die ruhende Linie so stark vortritt.

Die Fig. 1 zeigt die Aufnahme des Li-Kanalstrahles bei Druck im Beobachtungsraum nach einer Belichtung von $1^1/_2$ Stunden auf einer Lumièresplatte Procédé. Die Aufnahme ist $1^1/_2$fach vergrößert.

5a. Die Ergebnisse der Ablenkungsaufnahmen an O_2 und N_2.

Fig. 2_2 gibt die Stellung der Messungskondensatoren (c') im Beobachtungsraum, die zur Ablenkung der Spektrallinien benutzt wurden, wieder. Die Methode ist der von W. Wien[1])

1) Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.

in seiner Arbeit über die elektrische Ablenkung eines Kanalstrahles angegebenen nachgebildet. Die wirksame Kondensatorfläche war ein Rechteck 2 : 3 mm, die Länge des Kondensatorweges für den Strahl betrug also 2 mm. Die ablenkende Spannung wurde einer Hochspannungsbatterie entnommen und mit einem Braunschen Elektrometer gemessen. Die ablenkende Spannung wurde variiert im Bereich 800—1500 Volt.

Das Ergebnis der Messungen für O_2 und N_2 ist in den folgenden Tabellen 1 und 2 niedergelegt. Es ist zu bemerken, daß in diesen Tabellen die Ergebnisse, die von W. Wien[1]) veröffentlicht wurden, mitangeführt wurden, um die Tabellen so vollständig wie möglich zu geben. Die Einordnung der Bogenlinien des O_2 ist auf Grund der Angaben des „Paschen-Götze-Seriengesetze der Linienspektren" angegeben.

O_2-Ablenkung.

Nicht abgelenkt Bogenlinien		Abgelenkt Funkenlinien
6456 Å	II. N. S. $m = 3$	467,7 $\mu\mu$
6158 Å }	I. N. S. $m = 4$	466,2 $\mu\mu$
5330 Å }	$m = 5$	464 $\mu\mu$
4368 Å	H. S. $m = 3$	459 „
		446 „
		441 „
		435 „
		419 „
		411 „
		407 „
		373 „

N_2-Ablenkung.

Nicht abgelenkt Bogenlinien	Abgelenkt Funkenlinien
6610 Å	568,0 $\mu\mu$
	566,7 „
4135 Å	553,5 „
	500,5 „
4113 Å	464,3 „
	463,0 „
4105 Å	460 „
	453 „
	443 „
	434,7 „
	424 „
	419 „
	403 „
	399 „

1) Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.

N_2-Ablenkung.
Banden.

Nicht abgelenkt neutral	Abgelenkt positiv
467 $\mu\mu$	470,5 $\mu\mu$
449 „	
434 „	427,8 „
421 „	
385,6 „	423,6 „
371 „	
357,6 „	391,4 „
353,6 „	
337,1 „	
316 „	
298 „	
296 „	

Es war unmöglich, auch bei Belichtungszeiten bis zu 10 Stunden und mehr auf rotempfindlichen Platten bei einer Entladungsspannung von etwa 20000 Volt die im roten Gebiet liegenden Banden des Stickstoffs auf der Platte in merkbarer Intensität zu erhalten.

5b. Die Ergebnisse der Abklingungsaufnahmen an Li, Na, O und N.

Die Angaben über die Auswertung der erhaltenen Aufnahmen von Li, Na, O_2 und N_2 sind vorher schon genügend erläutert. Auch die Bedingungen, unter denen die Aufnahmen entstanden sind.

Es sind stets eine größere Reihe von Aufnahmen gemacht worden, um einen guten Mittelwert zu erhalten. Bei den Aufnahmen, die Dopplerverschiebung und Abklingung zusammen enthalten, wurden die Gesamtergebnisse gemittelt. K konnte bisher nicht untersucht werden, da die roten Linien des K zu schwer zu erhalten sind und die Linie 404 $\mu\mu$ an der Grenze der Durchlässigkeit der schweren Flintprismen des benutzten Spektrographen lag. Messungen mit Quarzspektrographen sollen ausgeführt werden. Folgende Linien wurden bei den einzelnen Elementen untersucht.

Lithium:

6708 Å H. S. $m = 2$
6103 Å I. N. S. $m = 3$
4603 Å I. N. S. $m = 4$

Natrium:

Die Doppellinie 5889 Å H. S. $m = 2$
4500 Å I. N. S. $m = 7$

Sauerstoff:

Bogenlinien		Funkenlinien
6158 Å	H. S. $m = 3$	467 $\mu\mu$
		459 „
4368 Å	I. N. S. $m = 4$	441 „
		435 „
		419 „

Stickstoff:

Bogenlinien	Funkenlinien
6610 $\mu\mu$	533,5 $\mu\mu$
	500,5 „
411,3 „	443 „
410,5 „	399 „

Wasserstoff:

H_β . . . . . 4861 Å

Figg. 2, 3, 4, 5 geben das Bild der Abklingplatte ohne Vergleichsspektrum wieder. 2, 3, 4 ist natürliche Größe, 5 zweifach vergrößert.

Kurvenblatt I u. II gibt als Beispiel die Schwärzungskurven von Li, III die von Natrium, IV die von O_2, V die von N_2 wieder. Es wurden, um unnötige Unübersichtlichkeit zu vermeiden, die Schwärzungskurven des Vergleichsspektrums (— · —) nur ganz schwach angedeutet.

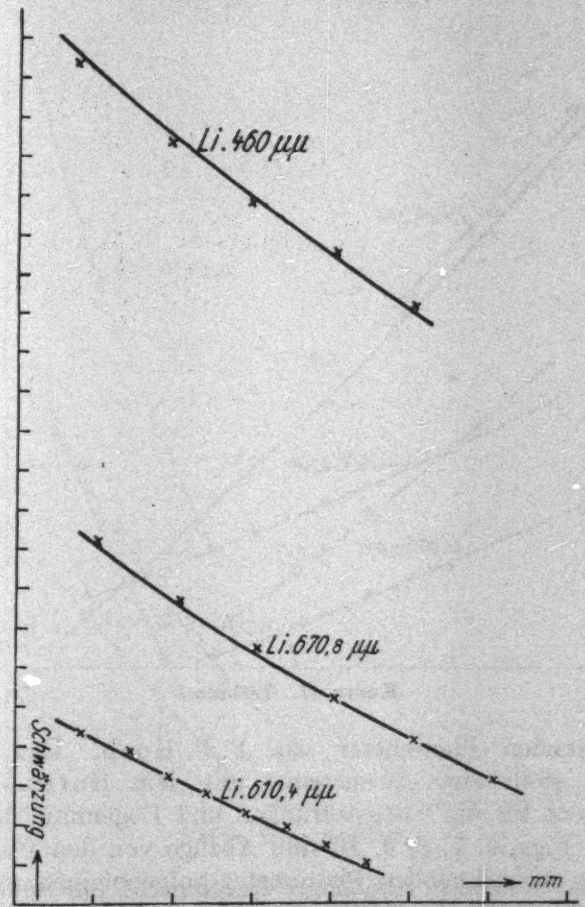
Nachzutragen ist, daß bei der Ausmessung der Schwärzungskurven von ihrem Beginn, also dem Austritt aus dem Spalt, in einem Abstande von 2—3 mm begonnen wurde, um die Störung durch die Vorgänge am Spalt zu vermeiden. Die Veränderung der Exponentionalform der Kurven durch diese Störung hat G. Mie[1]) dargestellt.

Als Ergebnis der Ausmessung der Schwärzungskurven ist zunächst festzustellen, wie das Beispiel des Kurvenblattes I auch zeigt, daß die Bogenlinien des Li, Na, O_2 und N_2, gleichgültig, welcher Serie sie angehören, für jedes einzelne Element untereinander gleich abklingen, also da ihre Geschwindigkeiten auch gleich sind, sie alle einzeln untereinander gleiche Leuchtdauer haben. Diese Feststellung bezieht sich nur auf das einzelne Element. Für die Funkenlinien der einzelnen Elemente gilt dasselbe. In der folgenden Tabelle sind die aus allen erhaltenen Kurven sich als Mittelwerte ergebenden Werte für $k\gamma$, das sich aus der Schwärzungskurvenvergleichung, wie oben bewiesen, errechnen läßt, angegeben.

1) Ann. d. Phys. 66, S. 237. 1921.

Tabelle der Werte für $k\gamma$.

Element		$k\gamma$
H_2		1,83
Li		0,83
Na		2,61
N_2	F	2,25
	B	0,82
O_2	F	2,22
	B	0,67



Kurve I. Lithium.

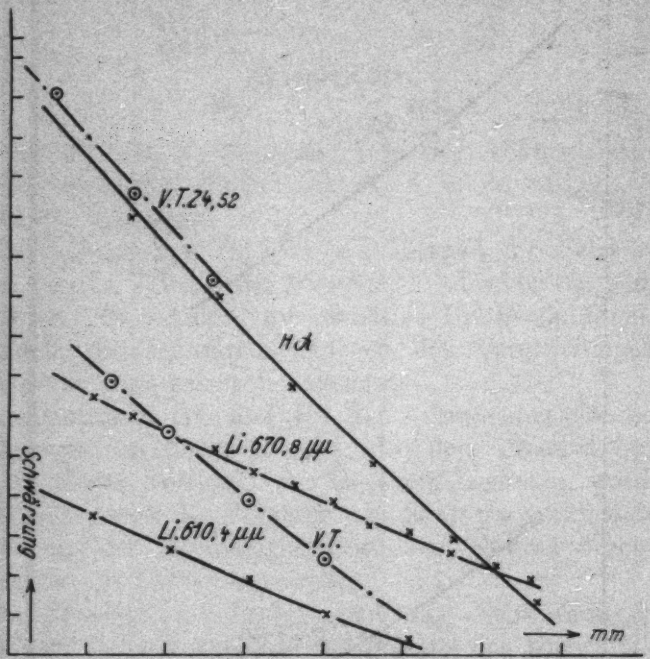
5c. Die Ergebnisse der Geschwindigkeitsmessungen.

Die Methode der Geschwindigkeitsmessung aus der Dopplerverschiebung ist bekannt. Ist $\delta\lambda$ die Dopplerverschiebung, λ die

Wellenlänge, c die Lichtgeschwindigkeit, so berechnet sich v, die Geschwindigkeit, aus der Gleichung

$$v = \frac{\delta \lambda}{\lambda} c.$$

Wie die Messungen durchgeführt wurden, ist oben gesagt. Die Verschiebung auf der Platte wurde ausphotometriert, teils mit dem Mikrophotometer von Hartmann, teils mit dem



Kurve II. Lithium.

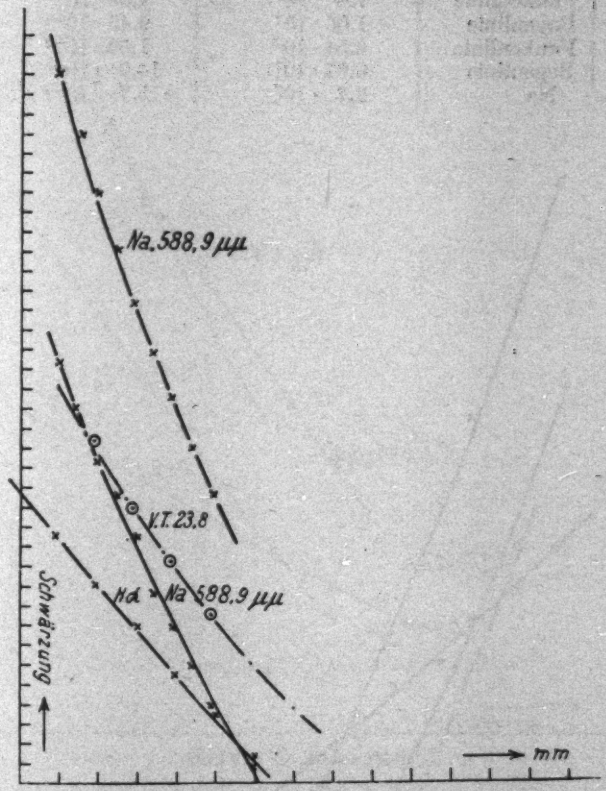
registrierenden Photometer von P. P. Koch. Das Kurvenblatt VI stellt eine Ausmessung mit dem Hartmannschen Instrument für die Stickstoffunken und Bogenlinie dar.

Die Figg. 6, 7, 8, 9, 10 sind Abzüge von den Platten, die mit dem registrierenden Photometer aufgenommen wurden.

Auch an dieser Stelle weise ich noch einmal auf die Schwierigkeit, die wirkliche Geschwindigkeit festzustellen, hin. Ein gutes Bild geben die beigegebenen Aufnahmen. Man sieht deutlich in der verschobenen Linie die verschiedenen Geschwindigkeitsbereiche.

In der folgenden Tabelle sind Mittelwerte für die erhaltenen Geschwindigkeiten angegeben.

Element		v
H_2		$3{,}03 \cdot 10^7$
Li		$1{,}86 \cdot 10^7$
Na		$1{,}05 \cdot 10^7$
N_2	F	$3{,}30 \cdot 10^7$
	B	$1{,}30 \cdot 10^7$
O_2	F	$2{,}94 \cdot 10^7$
	B	$1{,}01 \cdot 10^7$



Kurve III. Natrium.

6. Der Wert der Leuchtdauer der Atome und der Dämpfungskonstanten der Spektrallinien des Li, Na, N_2 und O_2.

Aus der oben angegebenen Gleichung:

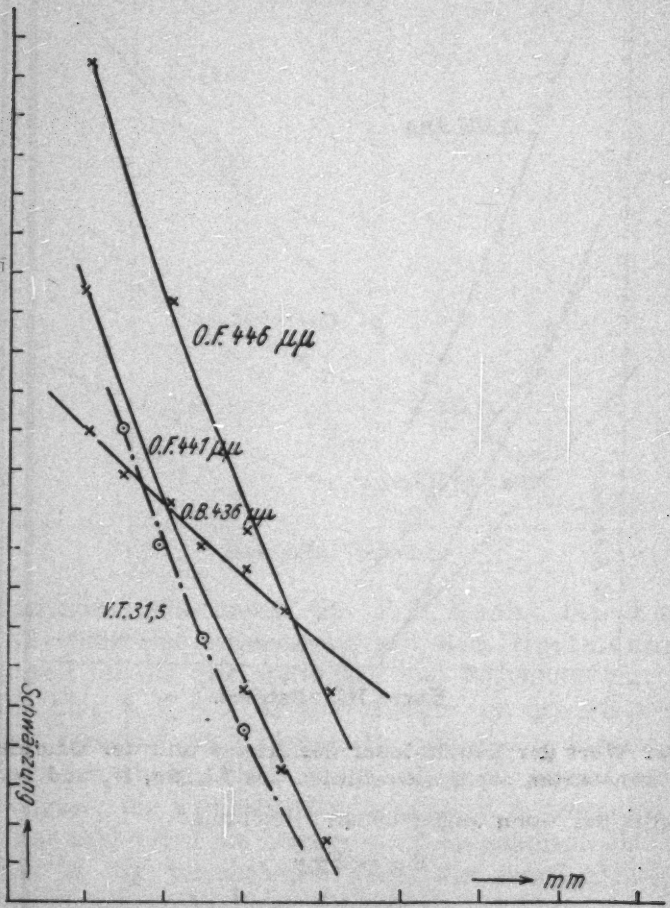
$$2\alpha = k\gamma v$$

$$T = \frac{1}{2\alpha} = \frac{1}{k\gamma \cdot v}$$

werden nun 2α und T aus den Mittelwerten der einzelnen Messungen errechnet und die Zusammenstellung dieses Gesamtergebnisses ist in nachfolgender Tabelle wiedergegeben.

Tabelle des Gesamtergebnisses für 2α und T.

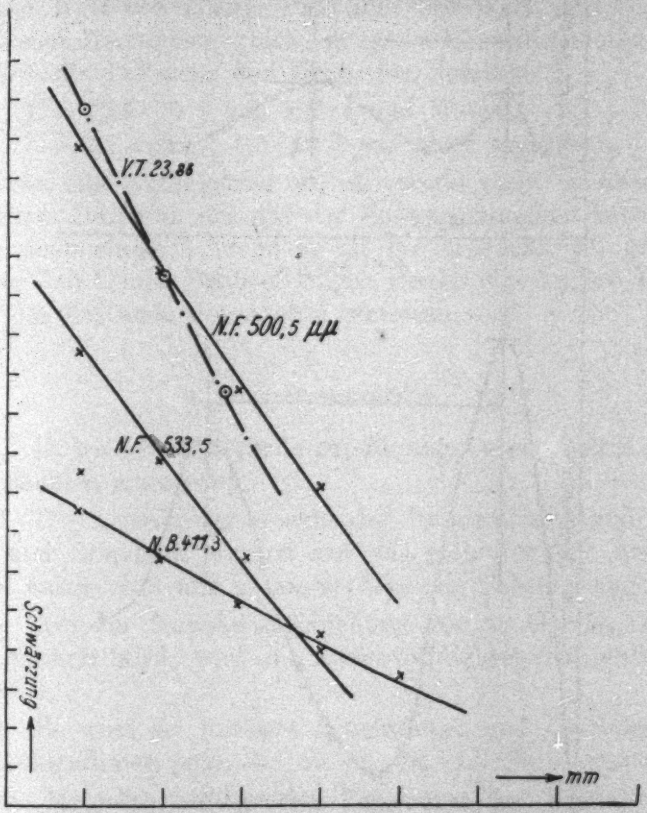
Element		2α	T
H/H_β		$5{,}54 \cdot 10^7$	$1{,}81 \cdot 10^{-8}$
Li		$1{,}54 \cdot 10^7$	$6{,}45 \cdot 10^{-8}$
N_2	Funkenlinie	$7{,}4 \cdot 10^7$	$1{,}35 \cdot 10^{-8}$
	Bogenlinie	$1{,}06 \cdot 10^7$	$9{,}45 \cdot 10^{-8}$
O_2	Funkenlinie	$6{,}54 \cdot 10^7$	$1{,}53 \cdot 10^{-8}$
	Bogenlinie	$0{,}67 \cdot 10^7$	$14{,}9 \cdot 10^{-8}$
Na		$2{,}7 \cdot 10^7$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$



Kurve IV. Sauerstoff.

7. Besprechung der erhaltenen Werte.

Aus der Quantentheorie oder der klassischen Theorie eine Deutung der erhaltenen Werte zu geben, ist heute noch nicht möglich. Es ist zu hoffen, daß, wenn noch mehr Meßmaterial für diese Konstanten des Leuchtprozesses der einzelnen Atome vorliegt, eine theoretische Deutung möglich sein wird.

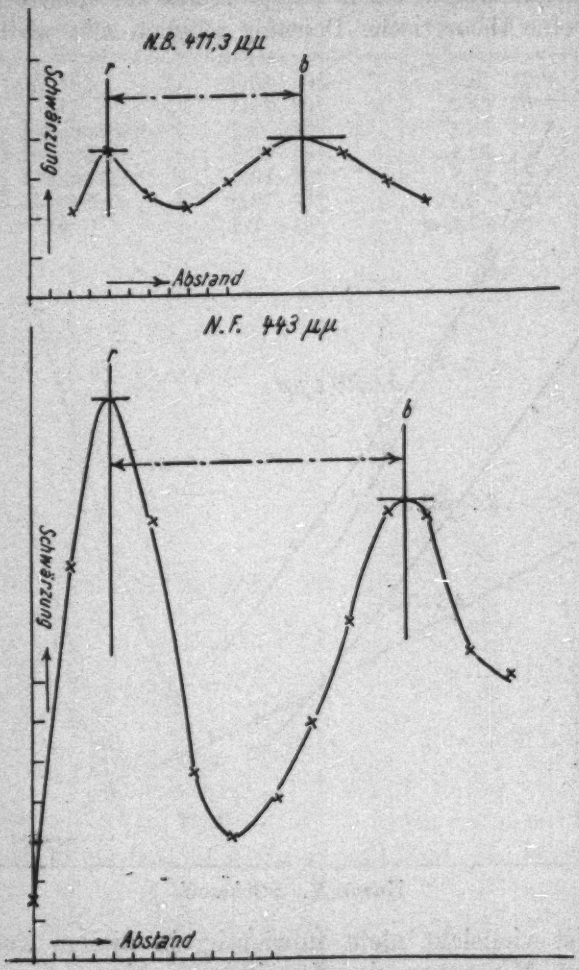


Kurve V. Stickstoff.

Es ist vielleicht nicht unwichtig, in diesem Zusammenhange auf Messungen der Leuchtdauer hinzuweisen, die in letzter Zeit veröffentlicht wurden, und deren Beobachter auf eine ganz andere Art und Weise zum Ziele gelangten. Es sind dies die Arbeiten von Ellet[1]) und Wood „Über die Polarisation von Natrium-Resonanzstrahlung in magnetischen

1) Journ. optic. soc. Amer. 10. S. 427. 1925. Nr. 4.

Feldern. Larmor Precession von erregten Atomen". Und Hanle[1]) „Über die magnetische Beeinflussung der Resonanzfluoreszenz". Aus der Größe der Drehung der Polarisationsebene gemessen von Hanle an der Resonanzlinie (2536 Å)



Kurve VI.

des Hg, von Ellet und Wood an der Resonanzlinie des Na wird unter Berücksichtigung der anomalen Zeemanaufspaltung der betreffenden Linie die Leuchtdauer der erregten Atome berechnet.

1) Zeitschr. f. Phys. 30. S. 93. 1924.

Hanle fand für die Resonanzlinie 2536 Å des Hg

$$T = 1 \cdot 10^{-7}.$$

Ellet und Wood für die D_2-Linie des Natriums

$$T = 1{,}35 \cdot 10^{-8}.$$

Der Wert von Hanle steht mit dem Wert, den W. Wien aus seinen Messungen erhielt, in guter Übereinstimmung.

Wie die Differenz der Werte für Natrium

$T = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$ von Ellet und Wood,

$T = 3{,}7$ max. $\pm\ 0{,}5 \cdot 10^{-8}$ wie oben angegeben,

zu deuten und aufzuklären ist, ist vorerst nicht zu übersehen. Daß diese Differenz nur auf der Meßungenauigkeit beruht, ist kaum anzunehmen. Vielmehr ist die Möglichkeit[1]) gegeben, daß bei den beiden Beobachtungen jeweils eine andere Leuchtdauer im Zustande des Atoms gemessen wird.

8. Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur Erzeugung von hellen Alkalikanalstrahlen angegeben.

2. Die Ablenkungsversuche der Spektrallinien von Sauerstoff und Stickstoff werden auf das gelbe, orange und rote Gebiet ausgedehnt und zusammenfassende Tabellen angegeben.

3. Aus der Dopplerverschiebung, die an O_2, N_2, Li und Na gemessen wird, wird die Geschwindigkeit der Atome berechnet.

4. Es wird die mittlere Leuchtdauer und die Dämpfung der Spektrallinien gemessen an O_2, N_2, Li, Na angegeben.

Die bis jetzt vorliegenden Ergebnisse der Messungen der Leuchtdauer und der Dämpfungskonstanten an den bisher untersuchten Elementen zusammengefaßt, zeigt die nachstehende Tabelle.

Mit Messung I sind die von W. Wien ausgeführten Messungen, mit Messung II die in dieser Arbeit angegebenen bezeichnet.

---

1) J. Palacios, Ann. de la Sociedad Española de Fisica y Quimica 23. S. 259. 1925; Ann. d. Phys. 79. S. 55. 1926.

Tabelle.

Element		Messung I		Messung II	
		2α	T	2α	T
	Wasserstoff	$5{,}4 \cdot 10^{7}$	$1{,}85 \cdot 10^{-8}$	$5{,}54 \cdot 10^{7}$	$1{,}81 \cdot 10^{-8}$
	Helium	$5{,}4 \cdot 10^{7}$	$1{,}84 \cdot 10^{-8}$	—	—
	Lithium	—	—	$1{,}54 \cdot 10^{7}$	$6{,}51 \cdot 10^{-8}$
Stickstoff	Funkenlinie	$\frac{H}{O} \sim H$	—	$7{,}40 \cdot 10^{7}$	$1{,}35 \cdot 10^{-8}$
Stickstoff	Bogenlinie	—	—	$1{,}06 \cdot 10^{7}$	$9{,}45 \cdot 10^{-8}$
Sauerstoff	Funkenlinie	$6{,}55 \cdot 10^{7}$	$1{,}53 \cdot 10^{-8}$	$6{,}54 \cdot 10^{7}$	$1{,}53 \cdot 10^{-8}$
Sauerstoff	Bogenlinie	—	—	$0{,}67 \cdot 10^{7}$	$14{,}9 \cdot 10^{-8}$
	Natrium	—	—	$2{,}7 \cdot 10^{7}$	$3{,}7 \cdot 10^{-8}$
	Quecksilberlinie 4353 Å	$5{,}5 \cdot 10^{7}$	$1{,}82 \cdot 10^{-8}$	—	—
	2536 Å	$1{,}02 \cdot 10^{7}$	$9{,}8 \cdot 10^{-8}$	—	—

Messungen mit einer ganz anderen Methode ergaben:

Für Quecksilber: $T = 1 \cdot 10^{-8}$.

Für Natrium: $T = 1{,}35 \cdot 10^{-8}$.

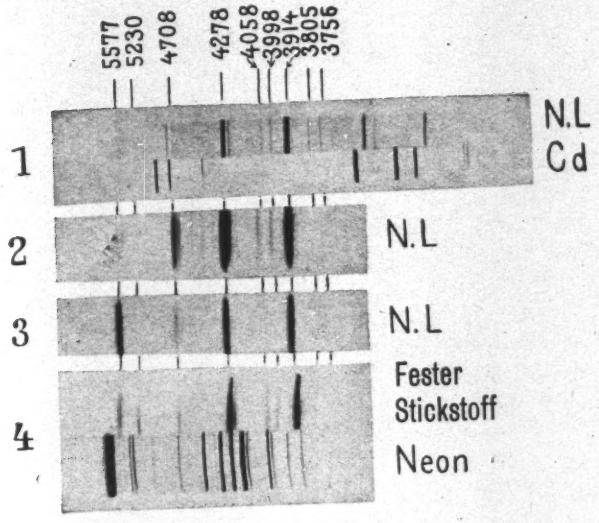
Herrn Geheimrat Professor Dr. W. Wien danke ich herzlich für die Anregung zu dieser Arbeit, das stets fördernde Interesse und die Überlassung seiner Apparate.

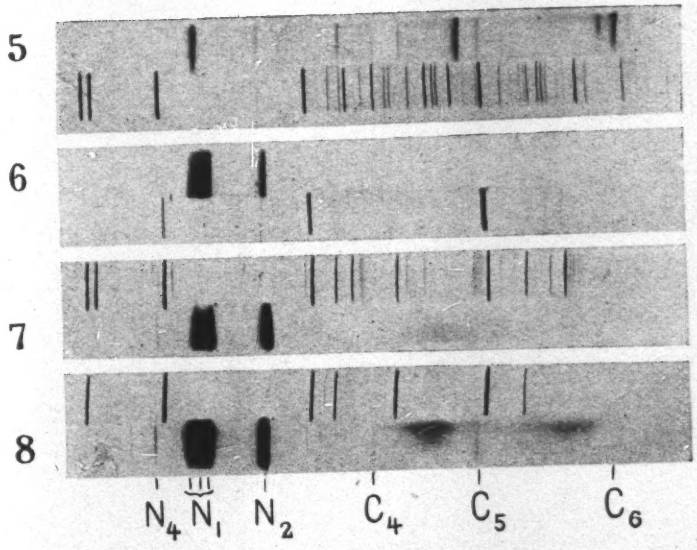
Hrn. Professor Dr. E. Rüchardt bin ich für seinen Rat und seine stets hilfsbereite Unterstützung zu Dank verpflichtet.

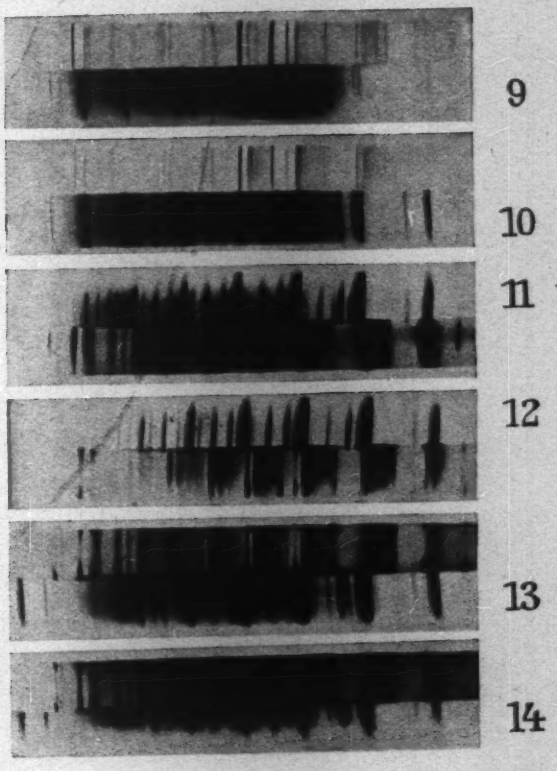
München, Physikal. Inst. d. Universität, Dezember 1925.

(Eingegangen 26. Februar 1926.)

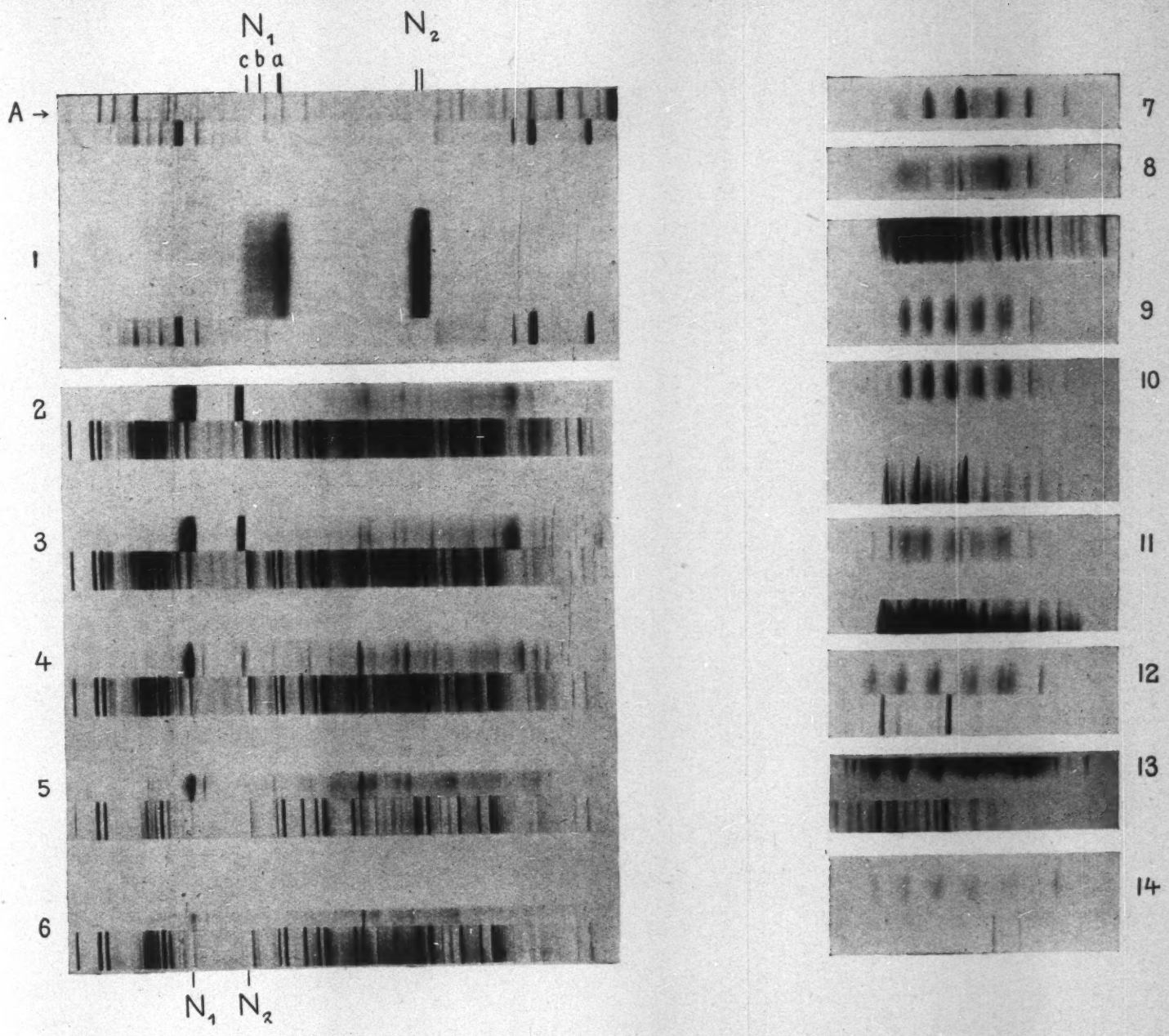
Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.


5577
5230
4708
4278
4058
3998
3914
3805
3756
1
N.L
Cd
2
N.L
3
N.L
4
Fester
Stickstoff
Neon


5
6
7
8
N_4
N_1
N_2
C_4
C_5
C_6

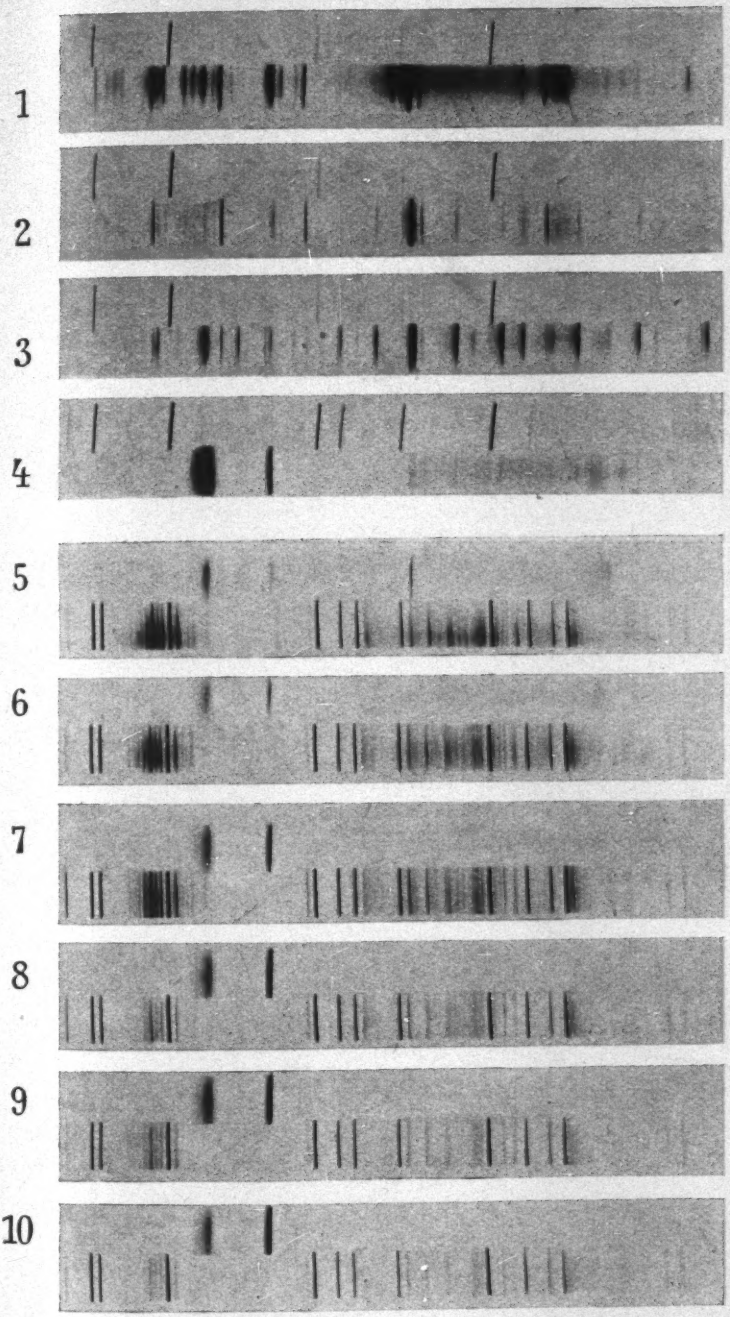

9
10
11
12
13
14

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY



L. Vegard.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY



L. Vegard.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

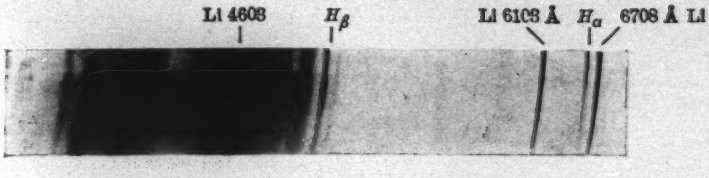


Bild 1. Lithium.

Bild 2. Li.

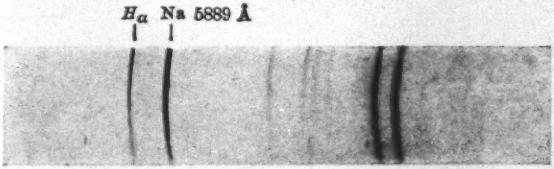


Bild 3. Na.

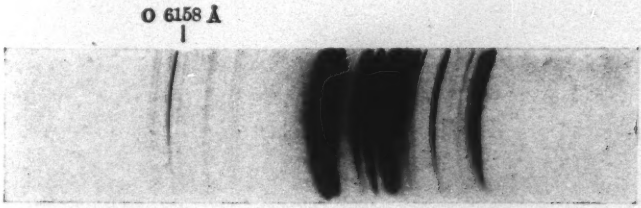


Bild 4. O_2.

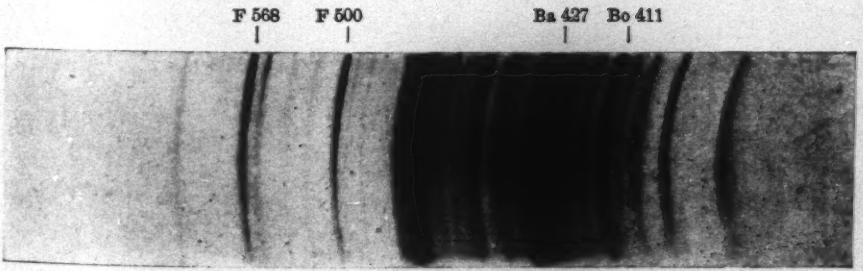


Bild 5. N_2.

OBLRI
COLLE
LIBRA

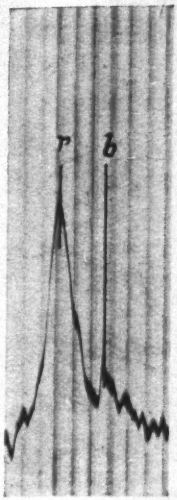


Bild 6. Li 460 $\mu\mu$

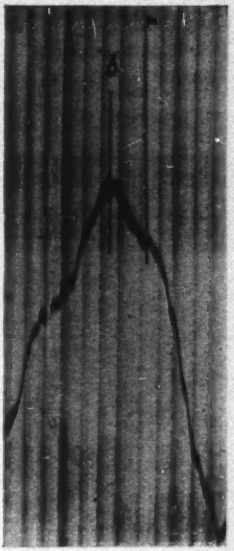


Bild 7. Na 450 $\mu\mu$

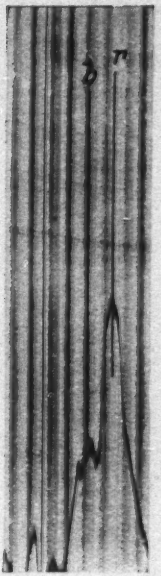


Bild 8. O_2 436 $\mu\mu$

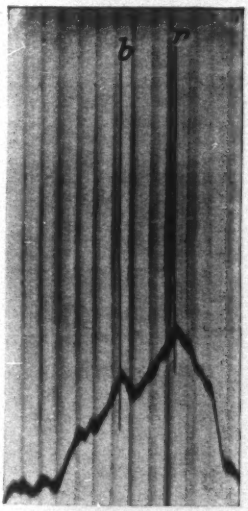


Bild 9. N_2Bo 411,3 $\mu\mu$

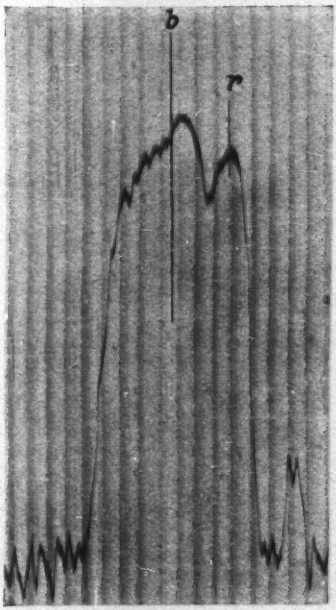


Bild 10. N_2Fn 500 $\mu\mu$

r ruhende Linie, *b* bewegte Linie

H. Kerschbaum.

1926. № 6.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Quantisierung als Eigenwertproblem;* von E. Schrödinger.

(Zweite Mitteilung.)[1])

§ 1. Die Hamiltonsche Analogie zwischen Mechanik und Optik.

Bevor wir daran gehen, das Eigenwertproblem der Quantentheorie für weitere spezielle Systeme zu behandeln, wollen wir den *allgemeinen* Zusammenhang näher beleuchten, welcher zwischen der Hamiltonschen partiellen Differentialgleichung (H. P.) eines mechanischen Problems und der „zugehörigen" *Wellengleichung*, d. i. im Falle des Keplerproblems der Gleichung (5) der ersten Mitteilung, besteht. Wir hatten diesen Zusammenhang vorläufig nur kurz seiner äußeren analytischen Struktur nach beschrieben durch die an sich unverständliche Transformation (2) und den ebenso unverständlichen Übergang von der *Nullsetzung* eines Ausdrucks zu der Forderung, daß das *Raumintegral* des nämlichen Ausdruckes *stationär* sein soll.[2])

Der *innere* Zusammenhang der Hamiltonschen Theorie mit dem Vorgang der Wellenausbreitung ist nichts weniger als neu. Er war Hamilton selbst nicht nur wohlbekannt, sondern bildete für ihn den Ausgangspunkt seiner Theorie der Mechanik, die aus seiner *Optik inhomogener Medien* hervorgewachsen ist.[3]) Das Hamiltonsche Variationsprinzip kann

1) Siehe diese Annalen 79. S. 361. 1926. Es ist zum Verständnis *nicht* unbedingt nötig, die erste Mitteilung *vor* der zweiten zu lesen.

2) Dieser Rechenvorgang wird in der vorliegenden Mitteilung *nicht weiter verfolgt*. Er sollte nur zur vorläufigen raschen Orientierung über den äußerlichen Zusammenhang zwischen der Wellengleichung und der H. P. dienen. ψ steht nicht wirklich zur Wirkungsfunktion einer bestimmten Bewegung in der von der Gleichung (2) der ersten Mitteilung behaupteten Beziehung. — Hingegen ist der Zusammenhang der Wellengleichung und der Variationsaufgabe selbstverständlich höchst real: der Integrand des stationären Integrals ist die Lagrange-Funktion für den Wellenvorgang.

3) Vgl. z. B. E. T. Whittaker, Analytische Dynamik (Deutsche Ausgabe bei Springer 1924). Kap. 11. S. 306 ff.

als Fermatsches *Prinzip* für eine Wellenausbreitung im Konfigurationenraum (q-Raum) aufgefaßt werden, die H. P. spricht das Huygenssche *Prinzip* für diese Wellenausbreitung aus Leider ist dieser kraftvolle und folgenschwere Ideenkreis Hamiltons in den meisten modernen Wiedergaben seines schönen anschaulichen Gewandes als eines überflüssigen Beiwerks beraubt worden zugunsten einer mehr farblosen Darstellung der analytischen Zusammenhänge.[1])

Betrachten wir das allgemeine Problem der klassischen Mechanik konservativer Systeme. Die H. P. lautet vollständig

$$\frac{\partial W}{\partial t} + T\left(q_k, \frac{\partial W}{\partial q_k}\right) + V(q_k) = 0. \tag{1}$$

W ist die Wirkungsfunktion, d. h. das Zeitintegral der Lagrangefunktion $T-V$ entlang einer Systembahn als Funktion der Endlage und der Zeit. q_k steht als Repräsentant der Lagekoordinaten, T ist die kinetische Energie als Funktion der Lage- und Impulskoordinaten, eine quadratische Form der letzteren, für welche nach Vorschrift die partiellen Differentialquotienten von W nach den q_k eingetragen sind. V ist die potentielle Energie. Zur Lösung der Gleichung macht man den Ansatz

$$W = -Et + S(q_k), \tag{2}$$

wodurch dieselbe übergeht in

$$2T\left(q_k, \frac{\partial W}{\partial q_k}\right) = 2(E - V). \tag{1'}$$

E ist eine erste willkürliche Integrationskonstante und bedeutet bekanntlich die Systemenergie. Entgegen der üblichen

1) Felix Klein hat seit dem Sommer 1891 in seinen Vorlesungen über Mechanik wiederholt die Jacobische Theorie aus quasi-optischen Betrachtungen in nichteuklidischen höheren Räumen entwickelt. Vgl. F. Klein, Jahresber. d. Deutsch. Math. Ver. 1. 1891 und Ztschr. f. Math. u. Phys. 46. 1901. (Ges.-Abh. II. S. 601 u. 603). In der zweiten Note stellt Klein mit leichtem Vorwurf fest, daß sein Vortrag vor der Naturforscherversammlung in Halle, worin er zehn Jahre vorher diese Zusammenhänge dargelegt und die große Bedeutung der Hamiltonschen optischen Abhandlungen betont hatte, „nicht die allgemeine Beachtung gefunden hat, die ich für ihn in Aussicht nahm". — Ich verdanke den Hinweis auf F. Klein einer freundlichen brieflichen Mitteilung Hrn. Prof. Sommerfelds. S. a. „Atombau" 4. Aufl. S. 803.

Gepflogenheit haben wir in (1') die Funktion W selbst stehen lassen, anstatt wie üblich, die zeitfreie Koordinatenfunktion S hineinzuschreiben. Das ist eine reine Äußerlichkeit.

Die Aussage der Gleichung (1') läßt sich nun höchst einfach aussprechen, wenn man sich der Ausdrucksweise von Heinrich Hertz bedient. Sie wird, wie alle geometrischen Aussagen im Konfigurationenraum (Raum der Variablen q_k) besonders einfach und anschaulich, wenn man in diesem Raum mittels der kinetischen Energie des Systems eine nichteuklidische Maßbestimmung einführt. Sei $\bar{T}$ die kinetische Energie als Funktion der *Geschwindigkeiten* $\dot{q}_k$, nicht wie oben der *Impulse*, so setze man für das Linienelement

$$ds^2 = 2\bar{T}(q_k, \dot{q}_k)\,dt^2. \tag{3}$$

Die rechte Seite enthält dt nur äußerlich, sie meint (mittels $\dot{q}_k\,dt = dq_k$) eine quadratische Form der dq_k.

Nach dieser Festsetzung darf man bekanntlich von Begriffen wie: Winkel zweier Linienelemente, Senkrechtstehen, Divergenz und Rotation eines Vektors, Gradient eines Skalars, Laplacesche Operation (= div grad) eines Skalars u. ä. ganz denselben einfachen Gebrauch machen, wie im dreidimensionalen euklidischen Raum, man darf sich zum Denken ungestraft der euklidischen dreidimensionalen Vorstellung bedienen, nur die analytischen Ausdrücke für diese Begriffe werden ein ganz klein wenig komplizierter, indem durchwegs an Stelle des euklidischen Linienelements das Linienelement (3) zu treten hat. *Wir setzen fest, daß im folgenden alle geometrischen Aussagen im q-Raum in diesem nichteuklidischen Sinn zu verstehen sind.*

Für die Rechnung ist eine der wichtigsten Abänderungen, daß man sorgfältig zwischen kovarianten und kontravarianten Komponenten eines Vektors oder Tensors zu unterscheiden hat. Aber diese Komplikation ist nicht größer als schon im Falle eines schiefwinkeligen Kartesischen Axenkreuzes.

Die dq_k sind das Prototyp eines kontravarianten Vektors. Die von den q_k abhängigen Koeffizienten der Form $2\bar{T}$ haben daher kovarianten Charakter, sie bilden den kovarianten Fundamentaltensor. $2T$ ist die zu $2\bar{T}$ gehörige kontravariante Form, denn die Impulskoordinaten bilden bekanntlich den zum

Geschwindigkeitsvektor $\dot{q}_k$ gehörigen kovarianten Vektor, der Impuls ist der Geschwindigkeitsvektor in kovarianter Gestalt. Die linke Seite von (1') ist nun nichts weiter als die kontravariante Fundamentalform, in welche als Variable die $\partial W/\partial q_k$ eingetragen sind. Letztere bilden die Komponenten des seiner Natur nach kovarianten Vektors

$$\text{grad } W.$$

(*Diesen* Sinn also hat die Umrechnung der kinetischen Energie von den Geschwindigkeiten auf die Impulse, daß man kovariante Vektorkomponenten nur in eine kontravariante Form eintragen darf, wenn etwas Sinnvolles, d. h. Invariantes resultieren soll.)

Gleichung (1') deckt sich daher mit der einfachen Aussage

$$(1'') \qquad (\text{grad } W)^2 = 2(E - V)$$

oder

$$(1''') \qquad |\text{grad } W| = \sqrt{2(E-V)}.$$

Diese Forderung ist leicht zu analysieren. Gesetzt, es sei eine Funktion W [von der Gestalt (2)] gefunden, die dieser Forderung genügt. Dann kann man diese Funktion für ein bestimmtes t jedenfalls anschaulich darstellen, indem man im q-Raum die Flächenschar $W = \text{const.}$ einzeichnet und zu einer jeden ihren W-Wert hinzuschreibt.

Nun gibt einerseits, wie wir sogleich zeigen werden, die Gleichung (1''') eine genaue Konstruktionsvorschrift, um aus irgendeiner Fläche dieser Schar, *wenn sie und ihr W-Wert bekannt ist*, sukzessive alle übrigen und ihre W-Werte zu konstruieren. Andererseits läßt sich das einzige zu dieser Konstruktion benötigte Datum, nämlich die *eine* Fläche und ihr W-Wert, *völlig willkürlich vorgeben* und alsdann nach der Konstruktionsvorschrift genau *zwei*deutig zu einer der Forderung genügenden Funktion W ergänzen. Bei alledem denken wir vorläufig die Zeit konstant. — Die Konstruktionsvorschrift *erschöpft* also den Inhalt der Differentialgleichung, man kann *jede* ihrer Lösungen aus einer passend angenommenen Fläche plus W-Wert erhalten.

Nun zur Konstruktionsvorschrift. Sei also, Fig. 1, auf einer willkürlichen Fläche der Wert W_0 vorgeschrieben. Um die Fläche zu finden, welcher der Wert $W_0 + dW_0$ zugehört,

bezeichne man *ein* Ufer der vorgegebenen Fläche willkürlich als das positive, errichte in jedem Flächenpunkt das Lot und trage auf ihm (unter Rücksicht auf das Vorzeichen von dW_0) die *Strecke*

$$ds = \frac{dW_0}{\sqrt{2(E-V)}} \tag{4}$$

ab. Die Endpunkte der Lote erfüllen die Fläche $W_0 + dW_0$. So fortfahrend kann man sukzessive die Flächenschar nach beiden Ufern hin konstruieren.

Die Konstruktion ist *zwei*deutig, denn man hätte vor dem ersten Schritt auch das *andere* Ufer als das positive bezeichnen

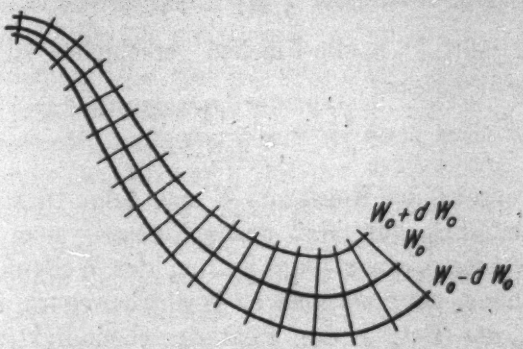


Fig. 1.

können. Für die späteren Schritte besteht diese Zweideutigkeit aber nicht mehr, d. h. man kann nicht in irgendeinem späteren Stadium des Prozesses die Uferbezeichnung der Fläche, zu der man just gelangt ist, willkürlich wechseln, denn das würde im allgemeinen eine Unstetigkeit der ersten Differentialquotienten von W involvieren. Übrigens sind die zwei Flächenscharen, zu denen man in den beiden Fällen gelangt, offenbar identisch, nur die hinzugeschriebenen W-Werte laufen in umgekehrter Richtung.

Betrachten wir nun die höchst einfache Abhängigkeit von der *Zeit*, so zeigt Gleichung (2), daß auch zu irgendeinem späteren (oder früheren) Zeitpunkt $t + t'$ die *nämliche* Flächenschar die W-Verteilung veranschaulicht, nur sind zu den einzelnen Flächen andere W-Werte hinzuzuschreiben, u. zwar ist von jedem der zur Zeit t angeschriebenen W-Werte Et' zu subtrahieren. Die W-Werte wandern sozusagen nach einem

bestimmten einfachen Gesetz von Fläche zu Fläche, und zwar bei positivem E in Richtung der wachsenden W-Werte. Statt dessen kann man sich vorstellen, daß die *Flächen* fortwandern, indem jede die Gestalt und Lage der nächstfolgenden annimmt, und dabei ihren W-Wert *mit sich führt*. Das Wanderungsgesetz der Flächen ist dadurch gegeben, daß z. B. die Fläche W_0 zur Zeit $t + dt$ *die* Lage erreicht haben muß, welche zur Zeit t die Fläche $W_0 + E\,dt$ innehatte. Das wird nach (4) erzielt, indem man jeden Punkt der Fläche W_0 in der Richtung des positiven Lotes um

$$ds = \frac{E\,dt}{\sqrt{2(E-V)}} \tag{5}$$

fortwandern läßt. D. h. die Flächen verschieben sich mit einer *Normalengeschwindigkeit*

$$u = \frac{ds}{dt} = \frac{E}{\sqrt{2(E-V)}}, \tag{6}$$

die nach Vorgabe der Konstante E eine reine Ortsfunktion ist.

Jetzt erkennt man, daß unser Flächensystem $W = \text{const.}$ aufgefaßt werden kann als das System der Wellenflächen einer fortschreitenden, aber stationären Wellenbewegung im q-Raum, für welche der Betrag der Phasengeschwindigkeit in jedem Punkt des Raumes durch (6) gegeben ist. Denn die Lotkonstruktion läßt sich offenbar ersetzen durch die Konstruktion der Huygensschen Elementarwellen [mit dem Radius (5)] und ihrer Enveloppe. Der „Brechungsindex" ist dem Reziprokwert von (6) proportional, er ist abhängig vom Ort, aber nicht von der Richtung. Der q-Raum ist also optisch inhomogen aber isotrop. Die Elementarwellen sind Kugeln, allerdings — wie hier wieder einmal ausdrücklich gesagt sei — Kugeln im Sinne des Linienelements (3).

Die Wirkungsfunktion W spielt für unser Wellensystem die Rolle der *Phase*. Die H. P. ist der Ausdruck des Huygensschen Prinzips. Formuliert man das Fermatsche Prinzip

$$0 = \delta \int_{P_1}^{P_2} \frac{ds}{u} = \delta \int_{P_1}^{P_2} \frac{ds\sqrt{2(E-V)}}{E} = \delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{2T}{E}\,dt = \frac{1}{E}\,\delta \int_{t_1}^{t_2} 2T\,dt, \tag{7}$$

so wird man direkt auf das Hamiltonsche Prinzip in der Maupertuisschen Form geführt (wo die Zeitintegrale mit dem

üblichen grano salis zu verstehen sind, d. h. $T+V=E=\text{const.}$, auch bei der Variation.) Die „Strahlen", d. h. die Orthogonaltrajektorien der Wellenflächen sind also *Bahnen* des Systems für den Energiewert E, in Übereinstimmung mit dem wohlbekannten Gleichungssystem

$$p_k = \frac{\partial W}{\partial q_k}, \tag{8}$$

welches aussagt, daß aus jeder speziellen Wirkungsfunktion eine Schar von Systembahnen abgeleitet werden kann wie eine Strömung aus ihrem Geschwindigkeitspotential.[1]) (Die Impulse p_k bilden ja einfach den kovarianten Geschwindigkeitsvektor, die Gleichungen (8) sagen aus, daß er dem Gradienten der Wirkungsfunktion gleich ist.)

Trotzdem in den vorstehenden Überlegungen von Wellenflächen, Fortpflanzungsgeschwindigkeit, Huygensschem Prinzip die Rede ist, hat man dieselben doch eigentlich nicht als eine Analogie der Mechanik mit der *Wellen*optik, sondern mit der *geometrischen* Optik anzusehen. Denn der Begriff der *Strahlen*, auf den es für die Mechanik dann hauptsächlich ankommt, gehört der *geometrischen* Optik an, er ist nur *ihr* ein scharfer Begriff. Auch das Fermatsche Prinzip läßt sich rein geometrisch-optisch fassen mit alleiniger Benützung des Begriffes Brechungsindex. Und das System der W-Flächen, als Wellenflächen aufgefaßt, steht zur mechanischen Bewegung vorerst in einer etwas loseren Beziehung insofern, als der Bildpunkt des mechanischen Systems auf dem Strahl keineswegs etwa mit der Wellengeschwindigkeit u fortrückt, sondern im Gegenteil, seine Geschwindigkeit ist (bei konstantem E) proportional $1/u$. Sie ergibt sich ja direkt aus (3) als

$$v = \frac{ds}{dt} = \sqrt{2T} = \sqrt{2(E-V)}. \tag{9}$$

Diese Nichtübereinstimmung ist einleuchtend. Erstens nach (8): die Systempunktgeschwindigkeit ist *groß*, wo grad W groß ist, d. h. wo die W-Flächen sich dicht zusammendrängen, d. h. wo

1) Vgl. besonders A. Einstein, Verh. d. D. Physik. Ges. 19. S. 77, 82. 1917. Die an dieser Stelle gegebene Fassung der Quantenbedingungen steht unter allen älteren Fassungen der vorliegenden am nächsten. Auch de Broglie hat auf sie zurückgegriffen.

u klein ist. Zweitens aus der Bedeutung von W als Zeitintegral der Lagrangefunktion: dieses *verändert* natürlich während der Bewegung [während dt um $(T-V)dt$], daher *kann* der Bildpunkt nicht beständig mit derselben W-Fläche in Kontakt bleiben.

Und so treten denn auch wichtige Begriffe der Wellenlehre, wie Amplitude, Wellenlänge, Frequenz — oder allgemeiner gesprochen die Wellen*form* — in der Analogie gar nicht auf, es fehlt zu ihnen eine mechanische Parallele; von der Wellenfunktion selbst wird gar nicht gesprochen, W hat für die Wellen nur die — bei der Unbestimmtheit der Wellen*form* eigentlich etwas verschwommene — Bedeutung der *Phase*.

Erblickt man in der ganzen Parallele nicht mehr als ein erfreuliches Anschauungsmittel, dann ist dieser Mangel in keiner Weise störend und man wird den Versuch, ihn zu beheben, als müßige Spielerei empfinden: die Analogie *besteht eben* mit der *geometrischen*, oder, wenn man durchaus will, mit einer sehr primitiven Wellenoptik, und nicht mit der vollausgebauten Wellenoptik. Daß die geometrische Optik für das *Licht* nur eine grobe Näherung ist, ändert daran nichts. Beim weiteren Ausbau der q-Raumoptik in wellentheoretischem Sinn müßte man, um die Analogie zu *erhalten*, geradezu dafür sorgen, daß man sich nicht merklich vom geometrisch-optischen Grenzfall entfernt; etwa indem man die *Wellenlänge* hinreichend klein wählt[1]), klein gegen alle Bahndimensionen. Dann lehrt aber die Zutat nichts neues, sie behängt das Bild nur mit Überflüssigem.

So könnte man zunächst meinen. Aber schon der erste Versuch einer wellentheoretischen Ausgestaltung führt auf so frappante Dinge, daß ein ganz anderer Verdacht aufsteigt: *wir wissen doch heute, daß unsere klassische Mechanik bei sehr kleinen Bahndimensionen und sehr starken Bahnkrümmungen ver-*

---

1) Vgl. für den optischen Fall A. Sommerfeld und Iris Runge, Ann. d. Phys. 35. S. 290. 1911. Dort wird (in Ausführung einer mündlichen Bemerkung P. Debyes) gezeigt, wie sich die Gleichung *erster* Ordnung und *zweiten* Grades für die *Phase* („Hamiltonsche Gleichung") aus der Gleichung *zweiter* Ordnung und *ersten* Grades für die *Wellenfunktion* („Wellengleichung") im Grenzfall verschwindender Wellenlänge exakt ableiten läßt.

sagt. Vielleicht ist dieses Versagen eine volle Analogie zum Versagen der geometrischen Optik, d. h. der „Optik mit unendlich kleiner Wellenlänge", das bekanntlich eintritt, sobald die „Hindernisse" oder „Öffnungen" nicht mehr groß sind gegen die wirkliche, endliche Wellenlänge. Vielleicht ist unsere klassische Mechanik das *volle* Analogon der geometrischen Optik und als solches falsch, nicht in Übereinstimmung mit der Wirklichkeit, sie versagt, sobald die Krümmungsradien und Dimensionen der Bahn nicht mehr groß sind gegen eine gewisse Wellenlänge, der im q-Raum reale Bedeutung zukommt. Dann gilt es, eine „undulatorische Mechanik" zu suchen[1]) — und der nächstliegende Weg dazu ist wohl die wellentheoretische Ausgestaltung des Hamiltonschen Bildes.

§ 2. „Geometrische" und „undulatorische" Mechanik.

Wir machen zunächst die Annahme, daß es ein zutreffender Ausbau der Analogie ist, die oben betrachteten Wellensysteme als *Sinus*wellen aufzufassen. Das ist das einfachste und naheliegendste, doch muß die *Willkür*, die darin liegt, wegen der *grundlegenden Bedeutung* dieser Annahme unterstrichen werden. Es soll also die Wellenfunktion die Zeit nur in Form eines Faktors $\sin(\ldots\ldots)$ enthalten, dessen Argument eine lineare Funktion von W ist. Der Koeffizient von W muß, da W eine Wirkung, die Phase eines Sinus aber eine unbenannte Zahl ist, die Dimension einer reziproken Wirkung haben. Wir nehmen an, daß er universell sei, d. h. nicht bloß von E, sondern auch von der Natur des mechanischen Systems unabhängig. Wir dürfen ihn wohl sogleich mit $2\pi/h$ bezeichnen. Der Zeitfaktor lautet also

$$(10)\quad \sin\left(\frac{2\pi W}{h} + \text{const}\right) = \sin\left(-\frac{2\pi E t}{h} + \frac{2\pi S(q_k)}{h} + \text{const}\right).$$

Damit ergibt sich die *Frequenz* ν der Wellen zu

$$(11)\quad \nu = \frac{E}{h}.$$

Es ergibt sich also die Frequenz der q-Raumwellen ohne merkliche Künstelei der Systemenergie proportional.[2]) Das hat

1) Vgl. a. A. Einstein, Berl. Ber. S. 9ff. 1925.

2) In der ersten Mitteilung war diese Beziehung im Rahmen einer bloßen Spekulation lediglich als Näherungsgleichung aufgetreten.

freilich erst Sinn, wenn E absolut, nicht, wie in der klassischen Mechanik, nur bis auf eine additive Konstante festgelegt ist. Von dieser additiven Konstante *unabhängig* ist die *Wellenlänge* nach (6) und (11)

$$\lambda = \frac{u}{\nu} = \frac{h}{\sqrt{2(E-V)}}, \tag{12}$$

denn der Radikand ist die doppelte kinetische Energie. Machen wir einen ganz vorläufigen rohen Vergleich dieser Wellenlänge mit den Bahndimensionen eines Wasserstoffelektrons, wie die klassische Mechanik sie ergibt, so ist zu beachten, daß zufolge (3) eine „Strecke" in unserem q-Raum nicht die Dimension einer Länge, sondern Länge mal $\sqrt{\text{Masse}}$ hat. Dieselbe Dimension hat λ. Wir haben also (wie man leicht überlegt) λ zu dividieren durch die Bahndimension, sagen wir a (cm), mal Quadratwurzel aus der Elektronenmasse m. Der Quotient ist größenordnungsmäßig

$$\frac{h}{m v a},$$

wo v für den Augenblick die Elektronengeschwindigkeit (cm/sec^{-1}). Der Nenner $m v a$ hat die Größenordnung des mechanischen Impulsmomentes. Daß dieses für Keplerbahnen von atomaren Dimensionen mindestens die Größenordnung 10^{-27} erreicht, folgt vor aller Quantentheorie aus den bekannten Werten der Elektronenladung und -masse. Wir erhalten also für die *Grenze des angenäherten Geltungsbereiches der klassischen Mechanik* tatsächlich die richtige Größenordnung, wenn wir unsere Konstante h mit dem Planckschen Wirkungsquantum identifizieren. — Dies nur zur vorläufigen Orientierung.

Drückt man in (6) E nach (11) durch ν aus, so erhält man

$$u = \frac{h\nu}{\sqrt{2(h\nu - V)}}. \tag{6'}$$

Die Abhängigkeit der Wellengeschwindigkeit von der Systemenergie wird also zu einer eigenartigen Abhängigkeit von der *Frequenz*, d. h. zu einem *Dispersionsgesetz* für die Wellen. Dieses Dispersionsgesetz bietet großes Interesse. Wir haben im § 1 darauf hingewiesen, daß die wandernden Wellenflächen mit der Bewegung des Systempunktes insofern nur in einem loseren Zusammenhang stehen, als ihre Geschwindigkeiten nicht

gleich sind und nicht gleich sein können. Nach (9), (11) und (6') hat nun die Systemgeschwindigkeit v doch auch für die Wellen eine sehr konkrete Bedeutung. Man bestätigt sofort, daß

$$v = \frac{dv}{d\left(\frac{\nu}{u}\right)}, \tag{13}$$

d. h. die Geschwindigkeit des Systempunktes ist die einer *Wellengruppe*, die einen kleinen Frequenzbereich erfüllt (Signalgeschwindigkeit). Man findet hier einen Satz wieder, den Hr. de Broglie in den schönen Untersuchungen[1]), welchen ich die Anregung zu dieser Arbeit verdanke, abgeleitet hatte für die „Phasenwellen" des Elektrons, und zwar unter wesentlicher Bezugnahme auf die Relativitätstheorie. Man sieht, daß es sich um ein Theorem von großer Allgemeinheit handelt, das nicht aus der Relativitätstheorie entspringt, sondern auch für jedes konservative System der gewöhnlichen Mechanik Geltung hat.

Diese Tatsache läßt sich nun dazu benützen, um eine viel innigere Verbindung zwischen Wellenausbreitung und Bildpunktbewegung herzustellen als bisher geschehen. Man kann versuchen, eine Wellengruppe aufzubauen, welche in allen Richtungen relativ kleine Abmessungen hat. Eine solche Wellengruppe wird dann voraussichtlich dieselben Bewegungsgesetze befolgen wie ein einzelner Bildpunkt des mechanischen Systems. Sie wird sozusagen einen *Ersatz* des Bildpunkts abgeben können, solange man sie als angenähert punktförmig ansehen kann, d. h. solange man ihre Ausdehnung vernachlässigen darf gegenüber den Dimensionen der Systembahn. Das wird allerdings nur dann der Fall sein, wenn die Bahndimensionen, insbesondere die Krümmungsradien der Bahn, sehr groß sind gegen die Wellenlänge. Denn nach Analogie mit der gewöhnlichen Optik leuchtet es von vornherein ein, daß sich die Dimensionen der Wellengruppe nicht nur nicht unter die Größenordnung der Wellenlänge herabdrücken lassen, sondern daß im Gegenteil die Gruppe sich nach allen Richtungen über eine große Anzahl von Wellenlängen erstrecken

1) L. de Broglie, Annales de Physique (10) 3. S. 22. 1925. (Thèses, Paris 1924.)

muß, wenn sie *annähernd monochromatisch* sein soll. Das aber müssen wir fordern, da die Wellengruppe ja als Ganzes mit einer bestimmten Gruppengeschwindigkeit fortwandern und einem mechanischen System *von bestimmter Energie* entsprechen soll (siehe Gleichung 11).

Soweit ich sehe, lassen sich solche Wellengruppen aufbauen und zwar ganz nach demselben Konstruktionsprinzip, nach welchem Debye[1]) und von Laue[2]) in der gewöhnlichen Optik die Aufgabe gelöst haben, die exakte analytische Darstellung eines Strahlenkegels oder eines Strahlenbündels anzugeben. Dabei ergibt sich eine sehr interessante Beziehung zu dem in § 1 noch nicht besprochenen Teil der Jacobi-Hamiltonschen Theorie, nämlich der wohlbekannten Herleitung der Bewegungsgleichungen in integrierter Form durch Differentiation eines vollständigen Integrals der H. P. nach den Integrationskonstanten. Wie wir sogleich sehen werden, deckt sich das eben genannnte Jacobische Gleichungssystem mit der Aussage: der Bildpunkt des mechanischen Systems fällt dauernd zusammen mit *demjenigen* Punkt, wo ein gewisses Kontinuum von Wellenzügen *in gleicher Phase* zusammentrifft.

In der Optik erhält man die strenge wellentheoretische Darstellung eines „Strahlenbündels" von „scharf"begrenztem endlichem Querschnitt, das gegen einen Brennpunkt und dann wieder auseinander läuft, nach Debye auf folgendem Wege: man superponiert *ebene* Wellen, deren jede einzelne für sich den *ganzen* Raum erfüllen würde, und zwar superponiert man ein *Kontinuum* solcher Wellenzüge, indem die Wellennormale innerhalb des vorgegebenen Raumwinkels variiert wird. Die Wellen zerstören sich dann außerhalb eines gewissen Doppelkegels fast vollständig durch Interferenz, sie stellen wellentheoretisch exakt das gewünschte begrenzte Strahlenbündel dar mit allen durch die Begrenzung notwendig bedingten Beugungserscheinungen. — Ebensogut wie einen *endlichen* kann man auf diese Weise auch einen infinitesimalen Strahlenkegel darstellen, indem man die Wellennormale der Schar nur innerhalb eines infinitesimalen Raumwinkels variieren läßt. Dies hat v. Laue in seiner berühmten Abhandlung über die Frei-

1) P. Debye, Ann. d. Phys. 30. S. 755. 1909.
2) M. v. Laue, ebendort 44. S. 1197 (§ 2). 1914.

heitsgrade von Strahlenbündeln[1]) benützt. Endlich kann man anstatt, wie bisher stillschweigend angenommen, mit rein monochromatischen Wellen zu arbeiten, auch die *Frequenz* innerhalb eines infinitesimalen Bereiches variieren lassen und durch passende Verteilung der Amplituden und Phasen die Erregung auf einen Bereich beschränken, der auch in longidutinaler Richtung verhältnismäßig klein ist. So gewinnt man die analytische Darstellung eines „Energiepakets" von verhältnismäßig kleinen Abmessungen, das mit Lichtgeschwindigkeit oder, wenn Dispersion vorhanden ist, mit der Gruppengeschwindigkeit fortwandert. Dabei ist der jeweilige *Ort* des Energiepakets — wenn es einem auf dessen Detailstruktur nicht ankommt — in sehr plausibler Weise gegeben als derjenige Raumpunkt, wo *alle* die superponierten ebenen Wellen in *genau* übereinstimmender Phase zusammentreffen.

Wir wollen diese Überlegung nun auf die q-Raumwellen übertragen. Wir wählen zu einer bestimmten Zeit t einen bestimmten Punkt P des q-Raums aus, den das Wellenpaket zur Zeit t in vorgegebener Richtung R passieren soll. Ferner sei vorgeschrieben die mittlere Frequenz ν oder der mittlere E-Wert für das Wellenpaket. Diese Vorgaben entsprechen für das mechanische System genau dem, daß es zu gegebener Zeit aus einer gegebenen Konfiguration mit gegebenen Geschwindigkeitskomponenten starten soll (Energie plus Richtung gleich Geschwindigkeitskomponenten).

Um nun die optische Konstruktion zu übertragen, benötigen wir zunächst *eine* Schar von Wellenflächen zu der verlangten Frequenz, d. h. *eine* Lösung der H. P. (1') für den vorgegebenen E-Wert, nennen wir sie W, welche folgende Eigenschaft hat: die zur Zeit t durch den Punkt P gehende Scharfläche, sagen wir

$$W = W_0, \tag{14}$$

soll im Punkte P ihr Lot in der vorgeschriebenen Richtung R haben. Damit ist es aber noch nicht genug. Sondern wir müssen nun die Wellenschar W noch in n-facher Weise (n = Zahl der Freiheitsgrade) unendlich wenig variieren können derart, daß die Wellennormale im Punkte P ein $(n-1)$-dimensio-

1) a. a. O.

nales unendlich kleines Raumwinkelgebiet bestreicht und die Frequenz E/h ein *ein*dimensionales unendlich kleines Gebiet, wobei dafür Sorge zu tragen ist, daß alle Mitglieder dieses unendlich kleinen n-dimensionalen Wellenscharenkontinuums zur Zeit t im Punkte P in genau übereinstimmender Phase zusammentreffen. Alsdann wird nachzuweisen sein, *wo* zu irgendeiner anderen Zeit derjenige Punkt liegt, für den diese Übereinstimmung aller Phasen statthat.

Um dies zu leisten, wird es genügen, wenn wir über eine Lösung W der H. P. verfügen, die außer von der Konstante E, die wir vorübergehend mit α_1 bezeichnen wollen, noch von $n-1$ weiteren Konstanten $\alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha_n$ in solcher Weise abhängt, daß sie nicht als eine Funktion von weniger als n Kombinationen dieser n Konstanten geschrieben werden kann. Denn dann können wir erstens dem α_1 den für E vorgeschriebenen Wert erteilen; und wir können zweitens $\alpha_2, \alpha_3 \ldots \alpha_n$ so bestimmen, daß die durch den Punkt P gehende Scharfläche im Punkte P die vorgegebene Lotrichtung R hat. Wir verstehen unter $\alpha_1, \alpha_2 \ldots \alpha_n$ fortan *diese* Werte und es sei (14) die zur Zeit t durch den Punkt P gehende Fläche *dieser* Schar. Alsdann betrachten wir das *Scharenkontinuum*, welches zu den α_k-Werten eines angrenzenden infinitesimalen α_k-Bereiches gehört. Ein Mitglied dieses Kontinuums, d. h. also *eine Schar*, wird gegeben sein durch

$$(15)\quad W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \frac{\partial W}{\partial \alpha_2} d\alpha_2 + \ldots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n = \text{Const.}$$

für einen *festen* Wertesatz $d\alpha_1, d\alpha_2 \ldots d\alpha_n$ und variierende Const. Dasjenige Mitglied *dieser Schar*, d. h. also diejenige einzelne Fläche, die zur Zeit t durch den Punkt P geht, wird durch folgende Wahl der Const. bestimmt:

$$(15')\quad \begin{cases} W + \frac{\partial W}{\partial \alpha_1} d\alpha_1 + \ldots + \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} d\alpha_n \\ = W_0 + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0 d\alpha_1 + \ldots + \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0 d\alpha_n, \end{cases}$$

wobei $(\partial W/\partial \alpha_1)_0$ usw. diejenigen *Konstanten* sind, die man erhält, wenn man in die betreffenden Differentialquotienten die Koordinaten des Punktes P und den Zeitwert t einträgt (welch letzterer übrigens nur in $\partial W/\partial \alpha_1$ wirklich vorkommt).

Die Flächen (15′) für alle möglichen Wertesätze $d\alpha_1$, $d\alpha_2$ ... $d\alpha_n$ bilden ihrerseits *eine Schar.* Sie gehen zur Zeit t alle durch den Punkt P, ihre Wellennormalen erfüllen stetig einen kleinen räumlichen ($n-1$-dimensionalen) Winkel, außerdem variiert ihr E-Parameter in einem kleinen Bereich. Die Flächenschar (15′) ist so entstanden, daß jede der Flächenscharen (15) zu (15′) *einen* Vertreter stellt, nämlich dasjenige Mitglied, das zur Zeit t durch den Punkt P geht.

Wir wollen nun annehmen, die Phasenwinkel der Wellenfunktionen, die zu den Scharen (15) gehören, stimmen gerade auf diesen nach (15′) entsendeten Vertretern überein. Sie stimmen also zur Zeit t im Punkte P überein.

Wir fragen nun: gibt es auch *zu einer beliebigen Zeit* einen Punkt, in welchem alle Flächen der Schar (15′) sich schneiden *und in welchem daher* alle Wellenfunktionen, die zu den Scharen (15) gehören, in der Phase übereinstimmen? Die Antwort lautet: den Punkt übereinstimmender Phase *gibt es*, aber es ist *nicht* der gemeinsame Schnittpunkt der Scharflächen (15′), denn einen solchen gibt es zu einer beliebigen Zeit *nicht mehr.* Vielmehr kommt der Punkt übereinstimmender Phase *so* zustande, daß die Scharen (15) ihre in (15′) entsandten Vertreter *kontinuierlich auswechseln.*

Man erkennt das so. Für den gemeinsamen Schnittpunkt aller Mitglieder von (15′) zu irgendeiner Zeit müßte gleichzeitig gelten

$$(16)\quad \begin{cases} W = W_0, & \dfrac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\dfrac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0, \quad \dfrac{\partial W}{\partial \alpha_2} = \left(\dfrac{\partial W}{\partial \alpha_2}\right)_0, \\ & \cdots \dfrac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\dfrac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0, \end{cases}$$

weil ja die $d\alpha_1$ innerhalb eines kleinen Bereiches beliebig sind. In diesen $n+1$ Gleichungen sind die rechten Seiten Konstante, die linken Seiten Funktionen von den $n+1$ Größen $q_1, q_2 \ldots q_n, t$. Die Gleichungen werden befriedigt für das System der Ausgangswerte, d. h. für die Koordinaten des Punktes P und den Ausgangszeitpunkt t. Für einen willkürlichen anderen Wert von t werden sie in $q_1 \ldots q_n$ *keine* Lösungen haben, sondern das System dieser n Größen *überbestimmen.*

Man kann aber folgendermaßen vorgehen. Man läßt die erste Gleichung, $W = W_0$, zunächst beiseite und bestimmt die q_k

als Funktionen der Zeit und der Konstanten gemäß den n übrigen Gleichungen. Dieser Punkt heiße Q. Für ihn wird die *erste* Gleichung nun natürlich *nicht* erfüllt sein, sondern ihre linke Seite wird sich von der rechten um einen gewissen Betrag unterscheiden. Geht man auf die Genesis des Gleichungssystems (16) aus (15′) zurück, so bedeutet das eben Gesagte, daß Q zwar nicht ein gemeinsamer Punkt für die Flächenschar (15′) ist, wohl aber für eine Flächenschar, die aus (15′) dadurch hervorgeht, daß man die rechte Seite der Gleichung (15′) um einen für alle Scharflächen konstanten Betrag ändert. Die so erhaltene Schar heiße (15″). Für sie also ist Q gemeinsamer Punkt. Sie geht, wie oben vorausgreifend behauptet, aus der Schar (15′) dadurch hervor, daß jede der Scharen (15) ihren nach (15′) entsandten Vertreter auswechselt. Dieses Auswechseln geschieht durch Abändern der Const. in (15) *um den gleichen Betrag* für alle Vertreter. Dadurch wird aber der *Phasenwinkel* für alle Vertreter um den gleichen Betrag abgeändert. Wie die alten, so stimmen also auch die neuen Vertreter, d. h. die Mitglieder der Schar, die wir (15″) nannten, und die sich im Punkt Q schneiden, im Phasenwinkel überein. Das heißt also:

Der durch die n Gleichungen

$$\frac{\partial W}{\partial \alpha_1} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_1}\right)_0, \quad \ldots \quad \frac{\partial W}{\partial \alpha_n} = \left(\frac{\partial W}{\partial \alpha_n}\right)_0 \tag{17}$$

als Funktion der Zeit bestimmte Punkt Q ist dauernd ein Punkt übereinstimmender Phase für die ganze Schar von Wellenscharen (15).

Von den n Flächen, als deren Schnittpunkt Q nach (17) erscheint, ist nur die erste beweglich, die übrigen stehen fest [nur die erste der Gleichungen (17) enthält die Zeit]. Die $n-1$ feststehenden Flächen bestimmen die *Bahn* des Punktes Q als ihre Schnittlinie. Es läßt sich leicht zeigen, daß diese Schnittlinie Orthogonaltrajektorie der Schar $W = \text{Const.}$ ist. W genügt nämlich nach Voraussetzung der HP. (1′) identisch in α_1, $\alpha_2 \ldots \alpha_n$. Differentiert man nun die HP. nach α_k ($k = 2, 3, \ldots n$), so erhält man die Aussage, daß das Flächenlot einer Fläche $\partial W / \partial \alpha_k = \text{Const.}$ in jedem Punkt dieser Fläche auf dem Flächenlot der durch denselben Punkt gehenden Fläche $W = \text{Const.}$ *senkrecht* steht, d. h. daß jede der beiden

Flächen das Lot der anderen *enthält*. Ist die Schnittlinie der $n-1$ feststehenden Flächen (17) unverzweigt, was sicherlich im allgemeinen der Fall ist, so muß also jedes Linienelement der Schnittlinie, als *einziges gemeinsames* Linienelement der $n-1$ Flächen, mit dem Lot der durch denselben Punkt gehenden W-Fläche zusammenfallen, d. h. die Schnittlinie ist Orthogonaltrajektorie der W-Flächen, w. z. b. w.

Sehr viel kürzer, sozusagen stenographisch, kann man die etwas umständlichen Überlegungen, die uns zu den Gleichungen (17) geführt haben, auch folgendermaßen zusammenfassen: W bedeutet, von einer universellen Konstante $(1/h)$ abgesehen, den Phasenwinkel der Wellenfunktion. Liegt nun nicht bloß *ein*, sondern eine stetige Mannigfaltigkeit von Wellensystemen vor und sei dieselbe durch irgendwelche stetige Parameter α_i stetig geordnet, so bringen die Gleichungen $\partial W/\partial \alpha_i = \text{Const.}$ zum Ausdruck, daß alle unendlich benachbarten Individuen (Wellensysteme) dieser Mannigfaltigkeit übereinstimmende Phase haben. Diese Gleichungen bestimmen also den geometrischen Ort der Punkte übereinstimmender Phase. Sind der Gleichungen genug, so schrumpft dieser Ort auf einen Punkt zusammen, die Gleichungen bestimmen dann *den Punkt* übereinstimmender Phase als Funktion der Zeit.

Da das Gleichungssystem (17) mit dem bekannten zweiten Gleichungssystem von Jacobi übereinstimmt, so haben wir also gezeigt:

Der Punkt übereinstimmender Phase für gewisse n-parametrige infinitesimale Mannigfaltigkeiten von Wellensystemen bewegt sich nach denselben Gesetzen wie der Bildpunkt des mechanischen Systems.

Daß nun die Superposition dieser Wellensysteme wirklich nur in einer verhältnismäßig kleinen Umgebung des Punktes übereinstimmender Phase eine merkliche Erregung gibt, während sie sich überall sonst merklich durch Interferenz zerstören; oder daß das eben Gesagte mindestens bei passender Wahl der Amplituden und eventuell bei spezieller Wahl der *Form* der Wellenflächen zutrifft; dies exakt zu beweisen, halte ich für eine sehr schwierige Aufgabe. Ich werde die physikalische Hypothese, die ich an das zu Beweisende knüpfen will, aufstellen, ohne an diese Aufgabe heranzutreten. Das wird erst

der Mühe lohnen, wenn die Hypothese sich bewährt *und* wenn ihre Anwendung jene Analyse erfordern würde.

Hingegen darf man sicher sein, daß der Bereich, auf den sich die Erregung beschränken läßt, noch mindestens eine größere Anzahl von Wellenlängen in jeder Richtung mißt. Das ist erstens unmittelbar evident, denn solange man sich vom Punkt übereinstimmender Phase nur um *wenige* Wellenlängen entfernt, wird die Phasenübereinstimmung kaum tangiert, die Interferenz ist noch fast ebenso günstig, wie in jenem Punkte selbst. Zweitens genügt der Hinweis auf den dreidimensionalen euklidischen Fall der gewöhnlichen Optik, um sicher zu sein, daß es sich wenigstens im allgemeinen so verhält.

Was ich nun mit großer Bestimmtheit vermute, ist folgendes:

Das wirkliche mechanische Geschehen wird in zutreffender Weise erfaßt oder abgebildet durch die *Wellenvorgänge* im q-Raum und nicht durch die Bewegung von *Bildpunkten* in diesem Raum. Das Studium der Bildpunktbewegung, welches den Gegenstand der klassischen Mechanik bildet, ist nur ein Näherungsverfahren und hat als solches genau dieselbe Berechtigung wie die geometrische oder Strahlenoptik den wirklichen optischen Vorgängen gegenüber. Ein makroskopischer mechanischer Vorgang wird abzubilden sein als Wellensignal von der oben beschriebenen Art, das mit hinreichender Näherung als punktförmig angesehen werden kann im Vergleich mit der geometrischen Struktur der Bahnkurve. Wir haben gesehen, daß dann für ein solches Signal oder Wellengruppe wirklich genau dieselben Bewegungsgesetze gelten, die die klassische Mechanik für den Bildpunkt aufstellt. Diese Behandlungsweise verliert aber jeden Sinn, wenn die Bahnstruktur nicht mehr sehr grob gegen die Wellenlänge oder gar mit ihr vergleichbar ist. Alsdann *muß* die strenge wellentheoretische Behandlung eintreten, d. h. man muß, um sich von der Mannigfaltigkeit der möglichen Vorgänge ein Bild zu machen, von der *Wellengleichung* ausgehen und nicht von den Grundgleichungen der Mechanik. Letztere sind zur Erklärung der Mikrostruktur des mechanischen Geschehens ebenso unbrauchbar, wie die geometrische Optik zur Erklärung der *Beugungserscheinungen*.

Wenn eine gewisse Deutung dieser Mikrostruktur im Anschluß an die klassische Mechanik, freilich unter sehr künstlichen Zusatzannahmen, überhaupt gelungen ist und praktische Erfolge von höchster Bedeutung aufzuweisen hat, so scheint es mir sehr bezeichnend, daß diese Theorie — ich meine die Quantentheorie in der von Sommerfeld, Schwarzschild, Epstein u. a. bevorzugten Form — gerade mit der H.P. und mit der Hamilton-Jacobischen Lösungstheorie im intimsten Zusammenhang steht, d. h. mit derjenigen Form der klassischen Mechanik, welche schon den deutlichsten Hinweis auf den wahren undulatorischen Charakter des mechanischen Geschehens enthält. Die H.P. entspricht ja dem Huygensschen Prinzip (in seiner alten naiven, nicht in der strengen Kirchhoffschen Form). Und wie dieses, ergänzt durch einige dem geometrischen Optiker ganz unverständliche Vorschriften (Fresnelsche Zonenkonstruktion), schon in weitgehendem Maß den Beugungserscheinungen gerecht wird, so konnte von der Theorie der Wirkungsfunktion aus Licht auf die Vorgänge im Atom fallen. Dagegen mußte man sich in unauflösliche Widersprüche verwickeln, als man — was freilich sehr natürlich war — auch für diese Atomvorgänge den Begriff der *Systembahnen* aufrecht zu erhalten versuchte; ebenso wie man sich in Unverständlichkeiten verliert, wenn man im Bereich einer Beugungserscheinung dem Verlauf der *Lichtstrahlen* nachzugehen versucht.

Man denke sich einmal folgendes. Ich will damit noch kein zutreffendes Bild des wirklichen Geschehens geben, das von dieser Seite her schlechterdings nicht zu gewinnen ist, sondern nur zu gewinnen ist durch Untersuchung der Wellengleichung; ich will bloß die Sachlage rein qualitativ illustrieren. Also man denke sich, eine Wellengruppe von der oben beschriebenen Beschaffenheit gerate irgendwie auf eine kleine, etwa geschlossene „Bahn", deren Dimensionen nur von der Größenordnung der Wellenlänge sind, also *klein* gegen die Abmessungen der Wellengruppe selbst. Es ist klar, daß dann die „Systembahn" im Sinne der klassischen Mechanik, das ist die Bahn des Punktes genau übereinstimmender Phase, ihre ausgezeichnete Rolle vollkommen einbüßen wird, weil vor, hinter und neben diesem Punkt ein ganzes Kontinuum von

Punkten ausgebreitet ist, in denen noch fast ebenso vollkommene Phasenübereinstimmung besteht und die gänzlich andere „Bahnen" beschreiben. Anders gesprochen: die Wellengruppe erfüllt nicht nur den ganzen Bahnbereich auf einmal, sondern reicht nach allen Richtungen noch weit über ihn hinaus.

In *diesem* Sinne deute ich mir die nach Hrn. de Broglie die Bahn des Elektrons begleitenden „Phasenwellen", in dem Sinne also, daß, jedenfalls im Atomverband, der Elektronenbahn selbst keinerlei ausgezeichnete Bedeutung zukommt und noch weniger dem Ort des Elektrons auf seiner Bahn. Und in diesem Sinne deute ich die heute mehr und mehr zum Durchbruch kommende Überzeugung *erstens*: daß der *Phase* der Elektronenbewegungen im Atom die reale Bedeutung abzusprechen sei; *zweitens*: daß man nicht einmal behaupten könne, das Elektron befinde sich in einem bestimmten Zeitmoment *auf einer bestimmten* von den durch die Quantenbedingungen ausgesonderten Quantenbahnen; *drittens*: die wahren Gesetze der Quantenmechanik bestünden nicht in bestimmten Vorschriften für die *einzelne Bahn*, sondern in diesen wahren Gesetzen seien die Elemente der ganzen Bahnenmannigfaltigkeit eines Systems durch Gleichungen verbunden, so daß scheinbar eine gewisse Wechselwirkung zwischen den verschiedenen Bahnen bestehe.[1])

Es ist nicht unverständlich, daß eine sorgfältige Analyse des experimentell Gegebenen zu Behauptungen dieser Art führen muß, wenn das experimentell Gegebene der Ausfluß einer solchen Struktur des wirklichen Geschehens ist, wie wir sie hier vertreten. Alle diese Behauptungen steuern ja systematisch der Auflösung des Begriffes „Elektronenort" und „Elektronenbahn" zu, entschließt man sich zu dieser Auflösung nicht, so bleiben sie widerspruchsvoll. Dieser Widerspruch ist so stark empfunden worden, daß man daran gezweifelt hat, ob das Geschehen im Atom sich überhaupt der räumlich-zeitlichen Form des Denkens werde eingliedern lassen. Vom philosophischen Standpunkt aus würde ich eine

1) Vgl. besonders die an späterer Stelle zitierten Arbeiten von Heisenberg, Born, Jordan, Dirac, ferner N. Bohr, Die Naturwissenschaften, Januar 1926.

endgültige Entscheidung in diesem Sinne einer vollständigen Waffenstreckung gleich erachten. Denn wir können die Denkformen nicht wirklich ändern und was wir innerhalb derselben nicht verstehen können, das können wir überhaupt nicht verstehen. Es gibt solche Dinge — aber ich glaube nicht, daß die Atomstruktur zu ihnen gehört. — Von unserem Standpunkte aus besteht aber zu solchem Zweifel gar kein Grund, obwohl oder besser gesagt, *weil* sein Auftauchen außerordentlich verständlich ist. So könnte ja auch ein geometrischer Optiker, der bei seinen fortgesetzten Versuchen, den Beugungserscheinungen mittels des in der makroskopischen Optik bewährten Strahlbegriffes beizukommen, beständig scheitert, ein solcher könnte, sage ich, zu guterletzt vielleicht auf den Gedanken kommen, daß *die Gesetze der Geometrie* auf die Beugungserscheinungen nicht anwendbar sind, da er beständig darauf geführt wird, daß die ihm als *geradlinig* und voneinander *unabhängig* bekannten Lichtstrahlen nun auf einmal auch im homogenen Medium die merkwürdigsten *Krümmungen* aufweisen und sich sichtlich *gegenseitig beeinflussen*. Ich halte diese Analogie für *sehr* eng. Sogar zu den unmotivierten *Krümmungen* fehlt das Analogon im Atom nicht — man denke an den zur Deutung der anomalen Zeemaneffekte ersonnenen „unmechanischen Zwang".

In welcher Weise wird man nun bei der undulatorischen Ausgestaltung der Mechanik in den Fällen, wo sie sich als notwendig erweist, vorzugehen haben? Man muß statt von den Grundgleichungen der Mechanik von einer Wellengleichung für den q-Raum ausgehen und die Mannigfaltigkeit der *nach ihr* möglichen Vorgänge betrachten. Die Wellengleichung wurde in dieser Mitteilung noch nicht explizite benützt und überhaupt noch nicht aufgestellt. Das einzige Datum zu ihrer Aufstellung ist die durch (6) oder (6′) als Funktion des mechanischen Energieparameters bzw. der Frequenz gegebene *Wellengeschwindigkeit* und durch dieses Datum ist die Wellengleichung selbstverständlich nicht eindeutig festgelegt. Es ist gar nicht ausgemacht, daß sie gerade von der zweiten Ordnung sein muß, nur das Bestreben nach Einfachheit veranlaßt dazu, es zunächst einmal damit zu versuchen. Man wird dann für die Wellenfunktion ψ ansetzen

$$\text{(18)} \qquad \text{div grad } \psi - \frac{1}{u^2}\ddot{\psi} = 0$$

gültig für Vorgänge, welche von der Zeit nur durch einen Faktor $e^{2\pi i \nu t}$ abhängen. Das heißt also, mit Beachtung von (6), (6') und (11)

$$\text{(18')} \qquad \text{div grad } \psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(h\nu - V)\psi = 0,$$

bzw.

$$\text{(18'')} \qquad \text{div grad } \psi + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - V)\psi = 0.$$

Die Differentialoperationen sind selbstverständlich mit Beziehung auf das Linienelement (3) zu verstehen. — Aber selbst unter den Ansätzen zweiter Ordnung ist dieser nicht der einzige mit (6) verträgliche, es wäre die Verallgemeinerung möglich, daß man div grad ψ durch

$$\text{(19)} \qquad f(q_k)\,\text{div}\left(\frac{1}{f(q_k)}\,\text{grad}\,\psi\right)$$

ersetzt, wo f eine beliebige Funktion der q_k sein kann, die freilich plausibler Weise irgendwie von E, $V(q_k)$ und den Koeffizienten des Linienelements (3) abhängen müßte (man könnte z. B. an $f = u$ denken). Unser Ansatz ist wieder von dem Bestreben nach Einfachheit diktiert, doch halte ich diesfalls eine Irreleitung nicht für ausgeschlossen.[1])

Die Unterschiebung einer *partiellen* Differentialgleichung als Ersatz der Grundgleichungen der Dynamik für die Atomprobleme erscheint nun im ersten Augenblick äußerst mißlich wegen der ungeheuren Mannigfaltigkeit von Lösungen, die einer solchen Gleichung eignet. Schon die klassische Dynamik hatte nicht etwa auf eine zu beschränkte, sondern auf eine viel zu umfangreiche Mannigfaltigkeit von Lösungen geführt, nämlich auf eine *kontinuierliche Schar*, während nach aller Erfahrung nur eine diskontinuierliche Menge dieser Lösungen verwirklicht zu sein scheint. Die Aufgabe der Quantentheorie ist nach der herrschenden Auffassung gerade die, aus der kontinuierlichen Schar der nach der klassischen Mechanik möglichen Bahnen, die diskrete Schar der wirklich auftretenden

1) Die Einführung von $f(q_k)$ bedeutet, daß nicht bloß die „Dichte", sondern auch die „Elastizität" mit dem Orte variiert.

auszusondern durch die „Quantenbedingungen". Es scheint ein übler Anfang für einen neuen Versuch in dieser Richtung, wenn er damit beginnt, die Zahl der Lösungen, ihrer transzendenten Größenordnung nach, zu *steigern*, statt zu vermindern.

Zwar läßt sich auch das Problem der klassischen Dynamik in das Gewand einer *partiellen* Gleichung kleiden, nämlich eben in die H. P. Aber die Mannigfaltigkeit der Problemlösungen entspricht nicht der Mannigfaltigkeit der Lösungen der H. P. Eine beliebige „vollständige" Lösung der H. P. löst das mechanische Problem *restlos*, irgendeine *andere* vollständige Lösung liefert dieselben Bahnen, nur in anderer Zusammenfassung zu Bahnmannigfaltigkeiten.

Was nun die gegenüber der Gleichung (18), als Grundlage der Atomdynamik, geäußerte Befürchtung anlangt, so will ich zwar durchaus nicht behaupten, daß nicht weitere Zusatzbestimmungen zu dieser Gleichung werden hinzutreten müssen. Sie werden aber vermutlich nicht mehr einen so gänzlich fremdartigen und unverstandenen Charakter haben wie die bisherigen „Quantenbedingungen", sondern von demjenigen Typus sein, den wir in der Physik bei einer partiellen Differentialgleichung gewohnt sind: als Anfangs- oder Randbedingungen. Sie werden auch in keiner Weise den Quantenbedingungen *analog* sein. Denn es zeigt sich in allen Fällen der klassischen Dynamik, die ich bisher untersucht habe, daß die Gleichung (18) *die Quantenbedingungen in sich trägt.* Sie sondert in gewissen Fällen, und zwar in denjenigen, in denen die Erfahrung dafür spricht, *selbsttätig* gewisse Frequenzen oder Energieniveaus als die für stationäre Vorgänge allein möglichen aus, ohne irgendeine weitere Zusatzannahme als die für eine physikalische Größe beinahe selbstverständliche Anforderung an die Funktion ψ: dieselbe soll im ganzen Konfigurationenraum eindeutig endlich und stetig sein.

Die geäußerte Befürchtung verwandelt sich also in ihr Gegenteil, jedenfalls was die Energieniveaus oder sagen wir vorsichtiger, die Frequenzen betrifft. (Denn was es mit der „Energie der Schwingungen" auf sich hat, ist eine Frage für sich, man darf nicht vergessen, daß es sich ja nur gerade beim Einkörperproblem um etwas handelt, das die Deutung

als Schwingungen im wirklichen dreidimensionalen Raum unmittelbar gestattet.) Die Bestimmung der Quantenniveaus *erfolgt nicht mehr* in zwei innerlich getrennten Etappen: 1. Bestimmung aller dynamisch möglichen Bahnen. 2. *Verwerfung* des übergroßen Teiles der sub 1. gewonnenen Lösungen und Aussonderung einiger weniger durch spezielle Forderungen; vielmehr sind die Quantenniveaus *auf einmal* als die *Eigenwerte der Gleichung (18)* bestimmt, welche *ihre natürlichen Randbedingungen in sich trägt.*

Inwieweit dadurch in komplizierteren Fällen auch eine analytische Erleichterung erzielt werden wird, entzieht sich derzeit noch meiner Beurteilung. Ich möchte das aber vermuten. Es haben wohl die meisten Analytiker das Gefühl, daß bei dem oben beschriebenen etappenweisen Vorgehen sub 1) die Lösung eines komplizierteren Problems geleistet werden muß, als für das Endergebnis: Energie als, meist sehr einfache rationale, Funktion der Quantenzahlen — eigentlich erfordert würde. Schon die Verwendung der Hamilton-Jacobischen Methode bringt bekanntlich eine große Vereinfachung, indem die wirkliche Durchrechnung der mechanischen Lösung umgangen wird. Es genügt, die Integrale, welche die Impulse darstellen, anstatt für variable obere Grenze bloß für einen im Komplexen geschlossenen Integrationsweg auszuwerten, was viel weniger Mühe macht. Immerhin muß die vollständige Lösung der H. P. wirklich bekannt, d. h. durch Quadraturen dargestellt, es muß also die Integration des mechanischen Problems prinzipiell für beliebige Anfangswerte geleistet sein. — Bei der Aufsuchung der Eigenwerte einer Differentialgleichung geht man nun allerdings in praxi auch meistens so vor, daß man zuerst die Lösung ohne Rücksicht auf die Rand- oder Stetigkeitsbedingungen aufsucht und aus der Gestalt der Lösung diejenigen Parameterwerte abliest, für welche die Lösung den genannten Bedingungen genügt. Ein Beispiel dafür gibt unsere erste Mitteilung. Man erkennt an diesem Beispiel aber auch — was für Eigenwertprobleme typisch ist —, daß die Lösung, die *allgemein* nur in recht schwer zugänglicher analytischer Form gegeben war [Gleichung (12) a. a. O.], sich für die zu der „natürlichen Randbedingung" gehörigen Eigenwerte ganz außerordentlich ver-

einfacht. Ich bin nicht genügend orientiert darüber, ob schon jetzt *direkte* Methoden zur Berechnung der Eigenwerte ausgearbeitet sind. Für die Verteilung der Eigenwerte *hoher Ordnungszahl* ist das bekanntlich der Fall. Aber dieser Grenzfall interessiert hier gerade *nicht*, er entspricht der klassischen, makroskopischen Mechanik. Für die Spektroskopie und Atomphysik überhaupt werden gerade die *ersten* 5 oder 10 Eigenwerte von Interesse sein, schon *der erste allein* wäre ein großer Erfolg, er bestimmt die *Ionisierungsspannung*. Bei der scharfumrissenen Fassung, die sich jeder Eigenwertaufgabe als Maximum-Minimumaufgabe ohne jede direkte Beziehung auf die Differentialgleichung geben läßt, erscheint es mir sehr wahrscheinlich, daß direkte Methoden zur wenigstens angenäherten Berechnung der Eigenwerte sich werden auffinden lassen, sobald das *dringende* Bedürfnis dazu besteht. Zum mindesten sollte es möglich sein, in einzelnen Fällen zu untersuchen, ob die numerisch durch die Spektroskopie mit aller wünschenswerten Genauigkeit *bekannten* Eigenwerte der Aufgabe *genügen* oder nicht. —

Ich möchte an dieser Stelle die Tatsache nicht mit Stillschweigen übergehen, daß gegenwärtig von seiten Heisenbergs, Borns, Jordans und einiger anderer hervorragender Forscher[1]) ein Versuch zur Beseitigung der Quantenschwierigkeit im Gange ist, der schon auf so beachtenswerte Erfolge hinzuweisen hat, daß es schwer wird, daran zu zweifeln, er enthalte jedenfalls einen Teil der Wahrheit. In der *Tendenz* steht der Heisenbergsche Versuch dem vorliegenden außerordentlich nahe, davon haben wir schon oben gesprochen. In der Methode ist er so toto genere verschieden, daß es mir bisher nicht gelungen ist, das Verbindungsglied zu finden. Ich hege die ganz bestimmte Hoffnung, daß diese beiden Vorstöße einander nicht bekämpfen, vielmehr, gerade wegen der außerordentlichen Verschiedenheit des Ausgangspunktes und der Methode, einander ergänzen werden, indem der eine weiterhilft, wo der andere versagt. Die Stärke des

---

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. **33**. S. 879. 1925; M. Born u. P. Jordan, ibid. **34**. S. 858. 1925: M. Born, W. Heisenberg u. P. Jordan, ebendort **35**. S. 557. 1926; P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London **109**. 642. 1925.

Heisenbergschen Programms liegt darin, daß es die *Linienintensitäten* zu geben verspricht, eine Frage, von der wir uns hier bisher ganz ferngehalten haben. Die Stärke des vorliegenden Versuches — wenn es mir erlaubt ist, darüber ein Urteil zu sagen — liegt in dem leitenden physikalischen Gesichtspunkt, welcher die Brücke schlägt zwischen dem makroskopischen und dem mikroskopischen mechanischen Geschehen, und welcher die äußerlich verschiedene Behandlungsweise, die sie erfordern, verständlich macht. Für mich persönlich liegt ein besonderer Reiz in der am Ende der vorigen Mitteilung erwähnten Auffassung der emittierten Frequenzen als „Schwebungen", von der ich auch glaube, daß sie ein anschauliches Verständnis der Intensitätsformeln vermitteln wird.

§ 3. Anwendungsbeispiele.

Wir wollen nun dem in der ersten Mitteilung behandelten Keplerproblem noch einige weitere Beispiele hinzufügen. Es sind nur die allereinfachsten, da wir vorläufig auf die *klassische* Mechanik ohne Magnetfeld beschränkt sind.[1])

1. Der Plancksche Oszillator. Die Entartungsfrage.

Wir behandeln zunächst den eindimensionalen Oszillator. Die Koordinate q sei die Elongation multipliziert mit der Quadratwurzel aus der Masse. Die beiden Formen der kinetischen Energie sind dann

$$T = {}^1/_2\, \dot{q}^2 \,, \qquad T = {}^1/_2\, p^2 \,. \tag{20}$$

Die potentielle Energie sei

$$V(q) = 2\pi^2 \nu_0{}^2 q^2 , \tag{21}$$

wo ν_0 die Eigenfrequenz im Sinne der Mechanik. Dann lautet Gleichung (18) für diesen Fall:

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + \frac{8\pi^2}{h^2}(E - 2\pi^2 \nu_0{}^2 q^2)\psi = 0 \,. \tag{22}$$

---

1) In der Relativitätsmechanik und mit Berücksichtigung eines Magnetfeldes wird die Aussage der H.P. komplizierter. Im Falle eines einzigen Elektrons sagt sie aus, daß der *vierdimensionale* Gradient der Wirkungsfunktion, *vermindert* um einen vorgegebenen Vektor (das Viererpotential), konstanten Betrag hat. Die wellentheoretische Übersetzung dieser Aussage bietet ziemliche Schwierigkeiten.

Sei zur Abkürzung

$$a = \frac{8\pi^2 E}{h^2}\,, \quad b = \frac{16\pi^4 \nu_0^2}{h^2} \tag{23}$$

also

$$\frac{d^2\psi}{dq^2} + (a - bq^2)\psi = 0\,. \tag{22'}$$

Wir führen als unabhängige Variable ein

$$x = q\sqrt[4]{b} \tag{24}$$

und erhalten

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \left(\frac{a}{\sqrt{b}} - x^2\right)\psi = 0\,. \tag{22''}$$

Die Eigenwerte und Eigenfunktionen dieser Gleichung sind *bekannt.*[1]) Die Eigenwerte sind in den hier benützten Zeichen

$$\frac{a}{\sqrt{b}} = 1,\ 3,\ 5\ \ldots (2n+1)\ldots. \tag{25}$$

Die Eigenfunktionen sind die *Hermiteschen Orthogonalfunktionen*

$$e^{-\frac{x^2}{2}} H_n(x)\,. \tag{26}$$

$H_n(x)$ bedeutet das $n$te Hermitesche Polynom, welches definiert werden kann als

$$H_n(x) = (-1)^n e^{x^2} \frac{d^n e^{-x^2}}{dx^n} \tag{27}$$

oder explizite

$$\left\{\begin{array}{l} H_n(x) = (2x)^n - \dfrac{n(n-1)}{1!}(2x)^{n-2} \\ + \dfrac{n(n-1)(n-2)(n-3)}{2!}(2x)^{n-4} - + \ldots. \end{array}\right. \tag{27'}$$

Die ersten dieser Polynome lauten

$$\left\{\begin{array}{ll} H_0(x) = 1 & H_1(x) = 2x \\ H_2(x) = 4x^2 - 2 & H_3(x) = 8x^3 - 12x \\ H_4(x) = 16x^4 - 48x^2 + 12 & \ldots\ldots\ldots \end{array}\right. \tag{27''}$$

Betrachten wir zunächst die Eigenwerte, so ergibt sich nach (25) und (23)

$$E_n = \frac{2n+1}{2} h\nu_0\ ; \quad n = 0,\ 1,\ 2,\ 3,\ \ldots. \tag{25'}$$

---

1) Vgl. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I (Berlin, bei Springer 1924) V, § 9, S. 261, Gl. 43, ferner II, § 10, 4, S. 76.

Als Quantenniveaus erscheinen also sogenannte „halbzahlige“ Multipla des dem Oszillator eigentümlichen „Energiequants“, d. h. die *ungeraden* Vielfachen von $h\nu_0/2$. Die Abstände der Niveaus, die allein für die Strahlung maßgebend sind, sind dieselben wie in der bisherigen Theorie. Merkwürdigerweise sind unsere Quantenniveaus *genau* dieselben wie in der Heisenbergschen Theorie! — Für die Theorie der *spezifischen Wärme* ist diese Abweichung von der bisherigen Theorie nicht ohne Bedeutung, sie kommt allerdings erst dann ins Spiel, wenn, als Folge der Wärmeausdehnung, die Eigenfrequenz ν_0 *variiert*. Formal handelt es sich um die alte Frage der „Nullpunktenergie“, die schon im Zusammenhang mit dem Dilemma: erste oder zweite Fassung der Planckschen Theorie aufgetreten war. — Auch auf das Gesetz der *Bandenkanten* hat das Zusatzglied $h\nu_0/2$ Einfluß.

Die *Eigenfunktionen* (26) lauten, wenn man nach (24) und (23) wieder die ursprüngliche Größe q, einführt:

$$\psi_n(q) = e^{-\frac{2\pi^2\nu_0 q^2}{h}} H_n\left(2\pi q\sqrt{\frac{\nu_0}{h}}\right). \tag{26'}$$

Die Betrachtung von (27″) lehrt, daß die erste Eigenfunktion eine „Gausssche Fehlerkurve“ ist, die zweite verschwindet im Nullpunkt und entspricht für positive x einer „Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung“ in zwei Dimensionen, die nach negativen x ungerade fortgesetzt ist. Die dritte Eigenfunktion ist wieder gerade, im Nullpunkt negativ, und hat zwei symmetrische Nullstellen $\pm 1/\sqrt{2}$; usw. Man kann den qualitativen Verlauf leicht überblicken und skizzieren, wobei darauf zu achten ist, daß die Wurzeln aufeinanderfolgender Polynome einander *trennen*. Aus (26′) erkennt man, daß die charakteristischen Punkte der Eigenfunktionen, wie Halbwertsbreite (für $n = 0$), Nullstellen, Maxima, größenordnungsmäßig im Bereich der klassischen Oszillatorschwingung liegen. Denn für die klassische *Amplitude* der $n$ten Schwingung findet man leicht

$$q_n = \frac{\sqrt{E_n}}{2\pi\nu_0} = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{h}{\nu_0}}\sqrt{\frac{2n+1}{2}}\,. \tag{28}$$

Doch kommt, soviel ich sehe, im allgemeinen dem *genauen* Abszissenwert der klassischen *Umkehrpunkte* keine bestimmte Bedeutung im Verlauf der Eigenfunktion zu. Man könnte der-

gleichen vermuten, denn die Umkehrpunkte haben für die Phasenraumwelle *die* Bedeutung, daß dort das Quadrat der Fortpflanzungsgeschwindigkeit *unendlich* und in größerer Entfernung *negativ* wird. In der Differentialgleichung (22) bedeutet das aber nur das *Verschwinden* des Koeffizienten von ψ und gibt zu gar keiner Singularität Anlaß.

Ich möchte hier die Bemerkung nicht unterdrücken, die ganz allgemein, nicht bloß für den Oszillator, gilt: daß gleichwohl dieses Verschwinden und Imaginärwerden der Fortpflanzungsgeschwindigkeit etwas sehr Charakteristisches ist. Es ist der analytische Grund für die Aussonderung scharfer Eigenwerte durch die bloße Bedingung des Endlichbleibens der Funktion. Ich möchte das näher erläutern. Eine Wellengleichung mit *reeller* Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet bekanntlich dies: der Funktionswert nimmt zeitlich *beschleunigt zu* in dem Maße, als er *unter* dem Durchschnittswert der Funktion in der räumlichen Umgebung der betrachteten Stelle liegt; und vice-versâ. Eine solche Gleichung hat daher, wenn auch nicht augenblicklich und andauernd, wie die *Wärmeleitungsgleichung*, so doch im Laufe der Zeit einen *Wiederausgleich* der extremen Ausschläge zur Folge und gestattet in keinem Punkte ein übermäßiges Anwachsen der Funktion. — Eine Wellengleichung mit *imaginärer* Fortpflanzungsgeschwindigkeit bedeutet nun das genaue Gegenteil: Funktionswerte, die über dem Durchschnitt der Umgebung liegen, nehmen *beschleunigt zu* (oder doch verzögert ab) und vice-versâ. Man begreift daher, daß eine Funktion, die einer solchen Gleichung ausgesetzt ist, in die allergrößte Gefahr gerät, über alle Grenzen anzuwachsen. Man muß es schon sehr geschickt einrichten, um sie vor dieser Gefahr zu bewahren, und die Institution, welche das ermöglicht, sind eben die scharfbestimmten Eigenwerte. In der Tat kann man auch an dem in der ersten Mitteilung behandelten Beispiel sehen, daß die Forderung nach scharfen Eigenwerten mit dem Augenblick erlischt, wo man die dortige Größe *E positiv* wählt, wodurch die Wellengeschwindigkeit im ganzen Raum reell wird.

Nach dieser Abschweifung kehren wir zum Oszillator zurück und fragen uns, ob sich etwas ändert, wenn wir dem Oszillator zwei oder mehrere Freiheitsgrade geben (räumlicher Oszillator,

fester Körper). Gehören zu den einzelnen Koordinaten *verschiedene* mechanische Eigenfrequenzen (ν_0-Werte), so ändert sich nichts. Man setzt ψ als *Produkt* von Funktionen je einer Koordinate an und das Problem zerfällt in soviel Einzelprobleme vom oben behandelten Typus als Koordinaten vorhanden sind. Die Eigenfunktionen sind Produkte Hermitescher Orthogonalfunktionen, die Eigenwerte des Gesamtproblems stellen sich dar je als Summe der Eigenwerte der Einzelprobleme, in allen möglichen Kombinationen. Kein Eigenwert (des Gesamtsystems) wird mehrfach, wenn man voraussetzt, daß zwischen den ν_0-Werten keine rationale Beziehung besteht.

Ist hingegen letzteres der Fall, dann ist zwar auch dieselbe Behandlungsweise noch *möglich*, aber sie ist sicher nicht die *einzige*. Es treten mehrfache Eigenwerte auf, und die „Separation" läßt sich sicher noch in anderen Koordinaten ausführen, z. B. beim isotropen räumlichen Oszillator in räumlichen Polarkoordinaten.[1]) Die Eigenwerte, die man erhält, sind aber sicher in jedem Falle genau dieselben, wenigstens sofern man im Besitze des „Vollständigkeitsbeweises" für das auf *eine* Art gewonnene System von Eigenfunktionen ist. Man erkennt in alledem die vollkommene Parallele zu den wohlbekannten Verhältnissen, denen die bisherige Quantisierungsmethode im Falle der *Entartung* begegnet ist. Nur in einem Punkt besteht ein nicht unerfreulicher formaler Unterschied. Wenn man die Sommerfeld-Epsteinschen Quantenbedingungen *ohne* Rücksicht auf eine eventuelle Entartung anwandte, so erhielt man zwar bekanntlich stets die nämlichen Energieniveaus, kam aber zu verschiedenen Aussagen hinsichtlich der zugelassenen Bahnen je nach der Koordinatenwahl. Das ist hier nun *nicht* der Fall. Allerdings kommt man zu

1) Man wird dabei in r auf eine Gleichung geführt, die ganz nach derselben Methode zu behandeln ist, welche in der ersten Mitteilung auf das Keplerproblem angewendet wurde. Auch der *ein*dimensionale Oszillator führt übrigens auf dieselbe Gleichung, wenn man q^2 als Variable einführt. Ich hatte die Aufgabe ursprünglich in *dieser* Weise direkt gelöst. Den Hinweis, daß es sich um die Differentialgleichung der Hermiteschen Polynome handelt, verdanke ich Herrn E. Fues. — Das beim Keplerproblem auftretende Polynom (Gl. 18 der ersten Mitteilung) ist der $2n + 1$te Differentialquotient des $n + l$ten Laguerreschen Polynoms, wie ich nachträglich erkannte.

einem ganz abweichenden System von *Eigenfunktionen*, wenn man beispielsweise das der ungestörten Keplerbewegung entsprechende Schwingungsproblem in *parabolischen* Koordinaten behandelt anstatt in Polarkoordinaten, wie wir es in der I. Mitteilung taten. Aber als *möglicher Schwingungszustand* hat ja nicht gerade *die einzelne Eigenschwingung* zu gelten, sondern ein beliebiges, endliches oder unendliches *lineares Aggregat* von solchen. Und als solche lassen sich die auf einem zweiten Weg gefundenen Eigenfunktionen stets darstellen, nämlich als lineare Aggregate der auf einem beliebigen Weg gefundenen Eigenfunktionen, wenn diese nur ein *vollständiges* System bilden.

Man wird freilich um die bisher hier noch gar nicht in Angriff genommene Frage, wie sich denn in einem bestimmten Fall die Energie in Wirklichkeit auf die Eigenschwingungen verteilt, nicht dauernd herumkommen. In Anlehnung an die bisherige Quantentheorie wird man geneigt sein, anzunehmen, daß im entarteten Fall nur die Energie der Gesamtheit von Eigenschwingungen, die zu einem bestimmten Eigenwert gehört, einen gewissen vorgeschriebenen Betrag haben muß, der im nichtentarteten Fall schon einer einzigen Eigenschwingung zugehört. Ich möchte diese Frage vorläufig noch *gänzlich* offen lassen — auch in *dem* Punkt, ob überhaupt die gefundenen „Energieniveaus“ wirklich Energiestufen *des Schwingungsvorganges* sind oder für ihn *nur* die Bedeutung der Frequenz haben. Für das Zustandekommen der scharfen Emissionsfrequenzen ist, wenn man die Schwebungstheorie annimmt, die Deutung als Energieniveaus ja nicht mehr erforderlich.

2. Der Rotator mit raumfester Achse.

Wegen des Fehlens der potentiellen Energie bei gleichzeitig *euklidischem* Linienelement bildet dieser das einfachste überhaupt denkbare Beispiel für die Schwingungstheorie. Sei A das Trägheitsmoment, φ der Drehwinkel, so erhält man als Schwingungsgleichung offenbar:

$$\frac{1}{A}\frac{d^2\psi}{d\varphi^2} + \frac{8\pi^2 E}{h^2}\psi = 0. \tag{29}$$

Sie hat die Lösung

$$\psi = \begin{matrix}\sin\\ \cos\end{matrix}\left[\sqrt{\frac{8\pi^2 EA}{h^2}}\cdot\varphi\right]. \tag{30}$$

Hier muß nun das Argument ein *ganzzahliges* Vielfaches von φ sein einfach aus dem Grund, weil ψ sonst im Bereich der Koordinate φ entweder nicht eindeutig oder nicht stetig sein würde, denn $\varphi + 2\pi$ bedeutet ja dasselbe wie φ. Diese Bedingung ergibt das wohlbekannte Resultat

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8\pi^2 A} \tag{31}$$

in *vollkommener* Übereinstimmung mit der bisherigen Quantisierung.

Dem Ergebnis kommt jedoch für die Anwendung auf die Bandenspektren *keine* Bedeutung zu. Denn wir werden sogleich mit der eigenartigen Tatsache bekannt werden, daß unsere Theorie für den Rotator mit *freier* Achse ein *anderes* Resultat ergibt. *Und das gilt allgemein.* Es ist bei der Anwendung der Undulationsmechanik nicht gestattet, zur Vereinfachung der Rechnung die Bewegungsfreiheit des Systems stärker beschränkt zu denken, als sie wirklich beschränkt *ist*, selbst wenn man auf Grund der Integrale der mechanischen Gleichungen weiß, daß das System bei der einzelnen Bewegung von bestimmten Freiheiten nicht Gebrauch macht. Für die Mikromechanik ist eben das System der mechanischen Grundgleichungen ganz und gar nicht mehr zuständig, die einzelnen Bahnkurven, von denen es spricht, haben dort keine Sonderexistenz mehr. Ein Wellenvorgang erfüllt den *ganzen* Phasenraum. Daß für einen Wellenvorgang sogar schon die *Anzahl* der Dimensionen, in denen er sich abspielt, etwas sehr wesentliches ist, ist wohlbekannt.

3. Der starre Rotator mit freier Achse.

Führt man als Koordinaten ein die Polarwinkel der Kernverbindungslinie, ϑ, φ, so lautet die kinetische Energie als Funktion der Impulse

$$T = \frac{1}{2A}\left(p_\vartheta^{\,2} + \frac{p_\varphi^{\,2}}{\sin^2\vartheta}\right). \tag{32}$$

Der Form nach ist das die kinetische Energie eines Massenpunktes, der auf eine Kugelfläche gezwungen ist. Die Laplacesche Operation ist daher einfach der von den Polarwinkeln abhängige Teil des räumlichen Laplaceschen Ope-

rators und die Schwingungsgleichung (18″) erhält folgende Gestalt

$$(33)\qquad \frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial\psi}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2\psi}{\partial\varphi^2}+\frac{8\pi AE}{h^2}\psi=0.$$

Die Forderung, das ψ auf der Kugelfläche eindeutig und stetig sein soll, führt bekanntlich auf die Eigenwertbedingung

$$(34)\qquad \frac{8\pi^2 A}{h^2}E=n(n+1);\quad n=0,\ 1,\ 2,\ 3\ldots$$

Eigenfunktionen sind bekanntlich die Kugelflächenfunktionen. — Die Energieniveaus sind also

$$(34')\qquad E_n=\frac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A};\qquad n=0,\ 1,\ 2,\ 3\ldots$$

Diese Bestimmung weicht von allen bisherigen (außer vielleicht von der Heisenbergschen?) ab. Doch war man vom Experiment her dazu geführt worden, in der Formel (31) für n „halbzahlige" Werte zu setzen, unter verschiedenen Begründungen. Man erkennt, daß Formel (34′) praktisch dasselbe leistet, wie (31) mit halbzahligem n. Denn es ist ja

$$n(n+1)=\left(n+\frac{1}{2}\right)^2-\frac{1}{4}.$$

Der Unterschied liegt also bloß in einer kleinen additiven Konstante, die Niveau*differenzen* in (34′) sind dieselben wie bei „halbzahliger Quantelung". Das gilt auch noch für die Anwendung auf die kurzwelligen Banden, bei denen das Trägheitsmoment infolge des „Elektronensprunges" im Anfangs- und Endzustand verschieden ist. Denn es tritt ja höchstens zu *allen* Linien einer Bande ein kleines konstantes Zusatzglied hinzu, das im großen „Elektronenterm" oder auch im „Kernschwingungsterm" untergeht. Übrigens erlaubt unsere bisherige Analyse durchaus nicht, von diesem kleinen Zusatzglied etwa als

$$\frac{1}{4}\frac{h^2}{8\pi^2}\left(\frac{1}{A}-\frac{1}{A'}\right)$$

in wohldefinierter Weise zu sprechen. Die Vorstellung des durch „Quantenbedingungen" für die Elektronenbewegungen und Kernschwingungen festgelegten Trägheitsmomentes fällt aus dem ganzen hier verfolgten Ideenkreis heraus. Wir werden in der nächsten Ziffer zeigen, wie man näherungsweise wenig-

stens die Kernschwingungen und die Rotationen des zweiatomigen Moleküls gleichzeitig behandeln kann durch Synthese der unter 1. und 3. behandelten Fälle.[1]) — Erwähnen möchte ich noch, daß der Wert $n = 0$ nicht dem *Verschwinden* der Wellenfunktion ψ, sondern einem *konstanten* Wert derselben entspricht, mithin einer Schwingung mit konstanter Amplitude auf der ganzen Kugelfläche.

4. Der unstarre Rotator (zweiatomiges Molekül).

Nach der am Ende von Ziff. 2. gemachten Bemerkung müssen wir das Problem von Haus aus mit allen seinen sechs Freiheitsgraden ansetzen, die es wirklich besitzt. Wir wählen zunächst die kartesischen Koordinaten x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2 der beiden Moleküle, deren Massen m_1, m_2 seien. r sei ihr Abstand. Die potentielle Energie sei

$$(35)\qquad \begin{cases} V = 2\pi^2 \nu_0^2 \mu (r - r_0)^2; \\ r = \sqrt{(x_1 - x_2)^2 + (y_1 - y_2)^2 + (z_1 - z_2)^2}\,. \end{cases}$$

Hier möge

$$(36)\qquad \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

die „resultierende Masse" sein. Dann ist ν_0 die mechanische Eigenfrequenz der Kernschwingung bei festgehaltener Kernverbindungslinie. r_0 ist der Abstand, in dem die potentielle Energie ein Minimum ist. All dies ist im Sinne der gewöhnlichen Mechanik gemeint.

Für die Schwingungsgleichung (18″) erhält man folgendes

$$(37)\qquad \begin{cases} \frac{1}{m_1}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_1^2}\right) + \frac{1}{m_2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y_2^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z_2^2}\right) \\ + \frac{8\pi^2}{h^2}[E - 2\pi^2 \nu_0^2 \mu (r - r_0)^2]\psi = 0\,. \end{cases}$$

Wir führen als neue unabhängige Variable ein $x, y, z, \xi, \eta, \zeta$:

$$(38)\qquad \begin{cases} x = x_1 - x_2 & (m_1 + m_2)\,\xi = m_1 x_1 + m_2 x_2 \\ y = y_1 - y_2 & (m_1 + m_2)\,\eta = m_1 y_1 + m_2 y_2 \\ z = z_1 - z_2 & (m_1 + m_2)\,\zeta = m_1 z_1 + m_2 z_2 \end{cases}$$

---

1) Vgl. A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl. S. 833. Die anharmonischen Zusatzglieder in der potentiellen Energie ziehen wir hier noch nicht in Betracht.

Die Umrechnung ergibt

$$(37') \quad \left\{ \frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial y^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial z^2}\right)+\frac{1}{m_1+m_2}\left(\frac{\partial^2\psi}{\partial \xi^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial \eta^2}+\frac{\partial^2\psi}{\partial \zeta^2}\right) \right. \\ \left. +[a''-b'(r-r_0)^2]\psi=0, \right.$$

wobei zur Abkürzung

$$(39) \qquad a''=\frac{8\pi^2 E}{h^2} \qquad b'=\frac{16\pi^4\nu_0^2\mu}{h^2}.$$

Nun können wir für ψ ansetzen das Produkt einer Funktion der relativen Koordinaten x, y, z und einer Funktion der Schwerpunktskoordinaten ξ, η, ζ:

$$(40) \qquad \psi=f(x,y,z)\,g(\xi,\eta,\zeta).$$

Für g erhält man die Bestimmungsgleichung

$$(41) \qquad \frac{1}{m_1+m_2}\left(\frac{\partial^2 g}{\partial \xi^2}+\frac{\partial^2 g}{\partial \eta^2}+\frac{\partial^2 g}{\partial \zeta^2}\right)+\text{Const.}\,g=0.$$

Sie ist von derselben Gestalt wie diejenige, die sich für die kräftefreie Bewegung eines Massenpunktes von der Masse m_1+m_2 ergeben würde. Der Konstante würde in diesem Fall die Bedeutung

$$(42) \qquad \text{Const.}=\frac{8\pi^2 E_t}{h^2}$$

zukommen, wo E_t die Translationsenergie des genannten Massenpunktes. Wir denken diesen Wert in (41) eingetragen. Welche Werte für E_t als Eigenwerte zulässig sind, hängt nun davon ab, ob den ursprünglichen Koordinaten und damit auch den Schwerpunktskoordinaten der ganze unendliche Raum zur Verfügung steht, ohne daß neue potentielle Energien auftreten oder nicht. Im ersten Fall ist jeder nichtnegative Wert zulässig, jeder negative unzulässig. Denn wenn E_t nicht negativ ist, und *nur* dann, besitzt (41) Lösungen, die nicht identisch verschwinden und doch im ganzen Raum endlich bleiben. Befindet sich aber das Molekül in einem „Kasten", so ist dieser als Randbedingung für die Funktion g aufzufassen, oder konsequenter gesprochen: die Gleichung (41) wird an der Kastenwand infolge des Auftretens weiterer potentieller Energien sehr abrupt ihre Gestalt ändern. Dadurch wird eine diskrete Menge von E_t-Werten als Eigenwerte ausgesondert. Es handelt sich um die „Quantelung der Translationsbewegung", von der ich

schon neulich die Hauptzüge besprochen und gezeigt habe, daß sie zur Einsteinschen Gastheorie führt.[1])

Für den von den relativen Koordinaten x, y, z abhängigen Faktor f der Schwingungsfunktion ψ ergibt sich nun die Bestimmungsgleichung:

$$\frac{1}{\mu}\left(\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial y^2}+\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}\right)+[a'-b'(r-r_0)^2]f=0, \tag{43}$$

wobei zur Abkürzung

$$a'=\frac{8\pi^2(E-E_i)}{h^2}. \tag{39'}$$

Wir führen nun für x, y, z Polarkoordinaten r, ϑ, φ ein (was mit der bisherigen Verwendung des Zeichens r im Einklang ist). Nach Multiplikation mit μ erhält man:

$$\left\{\begin{aligned}&\frac{1}{r^2}\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial f}{\partial r}\right)+\frac{1}{r^2}\left\{\frac{1}{\sin\vartheta}\frac{\partial}{\partial\vartheta}\left(\sin\vartheta\frac{\partial f}{\partial\vartheta}\right)+\frac{1}{\sin^2\vartheta}\frac{\partial^2 f}{\partial\varphi^2}\right\}\\&\qquad+[\mu a'-\mu b'(r-r_0)^2]f=0.\end{aligned}\right. \tag{43'}$$

Neuerliche Aufspaltung von f. Der von den Polarwinkeln abhängige Faktor ist eine Kugelflächenfunktion. Ordnung n. Die geschweifte Klammer ist $-n(n+1)f$. Wir denken dies eingetragen, lassen einfachheitshalber das Zeichen f stehen für den von r abhängigen Faktor. Sodann wird als neue *abhängige* Variable eingeführt

$$\chi=rf \tag{44}$$

und sodann als neue *unabhängige* Variable

$$\varrho=r-r_0. \tag{45}$$

Die Umrechnung ergibt:

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\varrho^2}+\left[\mu a'-\mu b'\varrho^2-\frac{n(n+1)}{(r_0+\varrho)^2}\right]\chi=0. \tag{46}$$

Bis hierher ließ sich die Rechnung streng führen. Jetzt machen wir eine Annäherung, die, ich weiß es wohl, einer strengeren Begründung bedürfte, als ich hier dafür geben werde. Wir vergleichen (46) mit der früher behandelten Gleichung (22'), mit welcher sie im Bau übereinstimmt, sich nur im Koeffizienten der unbekannten Funktion um Glieder von der relativen Größenordnung ϱ/r_0 unterscheidet. Man sieht das, wenn man entwickelt:

---

1) Physik. Ztschr. 27. S. 95. 1926.

$$\frac{n(n+1)}{(r_0+\varrho)^2} = \frac{n(n+1)}{r_0^2}\left(1 - \frac{2\varrho}{r_0} + \frac{3\varrho^2}{r_0^2} - + \cdot\cdot\right), \tag{47}$$

in (46) einsetzt, nach Potenzen von ϱ/r_0 ordnet und für ϱ die nur um eine kleine Konstante verschiedene Variable einführt:

$$\varrho' = \varrho - \frac{n(n+1)}{r_0^3\left(\mu b' + \frac{3n\,n+1}{r_0^4}\right)}. \tag{48}$$

Gleichung (46) erhält dann die Gestalt:

$$\frac{\partial^2\chi}{\partial\varrho'^2} + \left(a - b\varrho'^2 + \left[\frac{\varrho'}{r_0}\right]\right)\chi = 0 \tag{46'}$$

mit den Abkürzungen

$$\begin{cases} a = \mu a' - \dfrac{n(n+1)}{r_0^2}\left(1 - \dfrac{n(n+1)}{r_0^4\mu b' + 3n(n+1)}\right) \\ b = \mu b' + \dfrac{3n(n+1)}{r_0^4}. \end{cases} \tag{49}$$

Das Zeichen $[\varrho'/r_0]$ in (46') meint Glieder, welche gegen das kleinste noch berücksichtigte Glied von der Ordnung ϱ'/r_0 klein sind.

Nun wissen wir von der Gleichung (22'), mit der wir (46') jetzt vergleichen, daß deren *erste* Eigenfunktionen nur in einem kleinen Bereich beiderseits des Nullpunktes merklich von Null verschieden sind. Erst für höhere Ordnungszahl dehnen sie sich allmählich weiter aus. Bei mäßiger Ordnungszahl ist der Bereich für die Gleichung (46'), wenn man darin das Glied $[\varrho'/r_0]$ *fortläßt* und die Größenordnung der Molekülkonstanten einsetzt, tatsächlich klein gegen r_0. Wir ziehen daraus den, ich wiederhole es, unstrengen Schluß, daß man auf diese Weise für die ersten Eigenfunktionen innerhalb des Bereichs, wo sie überhaupt merklich von Null verschieden sind, und auch für die ersten *Eigenwerte* eine brauchbare Näherung erhält. Aus der damaligen Eigenwertbedingung (25) leitet man nun in leichter Rechnung, indem man die Abkürzungen (49), (39') und (39) wieder auflöst und die kleine Größe

$$\varepsilon = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4\nu_0^2\mu^2 r_0^4} = \frac{n(n+1)h^2}{16\pi^4\nu_0^2 A^2} \tag{50}$$

als neue Abkürzung einführt, folgende *Energiestufen* ab:

$$\begin{cases} E = E_i + \dfrac{n(n+1)h^2}{8\pi^2 A}\left(1 - \dfrac{\varepsilon}{1+3\varepsilon}\right) + \dfrac{2l+1}{2}h\nu_0\sqrt{1+3\varepsilon} \\ (n = 0,\ 1,\ 2\ldots; \quad l = 0,\ 1,\ 2\ldots), \end{cases} \tag{51}$$

worin noch

$$A = \mu r_0^2 \tag{52}$$

für das *Trägheitsmoment* geschrieben ist.

ε ist, in der Sprache der klassischen Mechanik, das Quadrat des Verhältnisses der Rotationsfrequenz zur Schwingungsfrequenz ν_0; es ist demnach, bei der Anwendung auf das Molekül, wirklich eine kleine Größe und die Formel (51) hat, von dieser kleinen Korrektion und von den schon früher besprochenen Abweichungen abgesehen, den gewohnten Bau. Sie ist die Synthese von (25′) und (34′), wobei noch E_t als Repräsentant der Translationsenergie hinzukommt. Hervorzuheben ist, daß die Güte der Näherung nicht allein nach der Kleinheit von ε zu beurteilen ist, es darf auch l nicht zu groß sein. Doch kommen für l ja *praktisch* nur kleine Zahlen in Betracht.

Die ε-Korrektionen in (51) berücksichtigen *noch nicht* die Abweichung der Kernschwingungen vom reinharmonischen Typus. Daher ist ein Vergleich mit der Kratzerschen Formel (s. Sommerfeld, l. c.) und mit der Erfahrung noch untunlich. Ich wollte den Fall vorläufig nur als Beispiel dafür bringen, daß und in welcher Weise der anschauliche Begriff der *Gleichgewichtskonfiguration* des Kernsystems auch in der Undulationsmechanik seine Bedeutung beibehält, indem die Wellenamplitude ψ praktisch nur in einer kleinen Umgebung der Gleichgewichtskonfiguration von Null verschieden ist. Die unmittelbare Interpretation dieser von *sechs* Variablen abhängigen Wellenfunktion im *drei*dimensionalen Raum stößt allerdings zunächst auf Schwierigkeiten begrifflicher Natur.

Auf das Rotationsschwingungsproblem der zweiatomigen Molekel unter *Berücksichtigung* der anharmonischen Glieder in der Bindungsenergie wird demnächst zurückzukommen sein. Der von Kratzer mit großem Geschick für die klassisch-mechanische Behandlung ausgewählte Ansatz ist auch für die Undulationsmechanik der geeignete. Man muß aber, um die Rechnung so weit zu treiben, als es für die Feinheiten der Bandenstruktur nötig ist, von der Theorie der *Störung der Eigenwerte und Eigenfunktionen* Gebrauch machen, d. i. der Änderung, die ein bestimmter Eigenwert und die zugehörigen Eigenfunktionen einer Differentialgleichung erfahren, wenn man dem Koeffizienten der unbekannten Funktion in der Differen-

tialgleichung ein kleines „Störungsglied“ hinzufügt. Diese „Störungstheorie“ ist das vollkommene Gegenstück zu derjenigen der klassischen Mechanik, nur ist sie einfacher aus dem Grunde, weil wir uns in der Undulationsmechanik durchweg im Gebiet *linearer* Relationen bewegen. In erster Näherung ergibt sich die Aussage, daß die Eigenwertstörung gleich ist dem „über die ungestörte Bewegung“ gemittelten Störungsglied.

Die Störungstheorie erweitert die analytische Greifweite der neuen Theorie außerordentlich. Als praktisch wichtiges Ergebnis möchte ich schon hier anführen, daß der *Starkeffekt* erster Ordnung mit der durch die Erfahrungsbestätigung unantastbar gewordenen Epsteinschen Formel wirklich vollkommen übereinstimmend gefunden wird.

Zürich, Physikalisches Institut der Universität.

(Eingegangen 23. Februar 1926.)

2. *Auswertung von Aufnahmen mit der Lummerplatte; von Paul Kunze.*

1. Einleitung.

Nachfolgend sei ein Auswertungsverfahren für Aufnahmen mit der Lummerplatte mitgeteilt, von dem ich hoffe, daß es neu ist, und daß es andre Verfahren an Genauigkeit und Einfachheit übertrifft. — Man kann bei der Auswertung zwei Wege einschlagen. Entweder man macht keine Voraussetzungen, und interpoliert rein empirisch mit Hilfe einer Dispersionskurve, oder man wertet, in Anlehnung an die Grundgleichung der Lummerplatte, rein rechnerisch aus unter der Annahme, daß das Liniengitter durch Bildfehler nicht verzerrt ist. — Im ersteren Falle ist es wegen der starken Krümmung der Dispersionskurve nicht möglich, die Genauigkeit der Photo voll auszunutzen. Man wird deshalb in allen Fällen, wo größte Genauigkeit gewünscht wird, zur Benutzung des zweiten Weges gezwungen.

2. Analytischer Teil.

Im nachfolgenden bezeichnet d die Plattendicke, n die Ordnungszahl, ν den Brechungsindex, φ den Austrittswinkel des Strahles. Dann lautet die Lummergrundgleichung

$$n\lambda - 2d\sqrt{\nu^2 - \sin^2\varphi} = 0 \text{ (Fig. 1).}$$

Man substituiert jetzt zunächst den Austrittswinkel φ durch den Glanzwinkel $\alpha = 90^0 - \varphi$, so daß

$$\sin^2\alpha = \left(\frac{n\lambda}{2d}\right)^2 - (\nu^2 - 1).$$

Dann substituiert man $\lambda = \lambda_0 + \lambda_*$ und definiert λ_0 so (vgl. Fig. 2): Verkleinert man allmählich das λ, so rückt das Liniengitter immer mehr in das Bildzentrum, wobei im Grenzfall

die erste Ordnung des Liniengitters identisch wird mit der Bildmitte selbst. Dann gilt also:

$$\lambda_0 = \frac{2d}{n_0}\sqrt{\nu_0^2 - 1}\,.$$

Hierbei ist das ν_0 der dem λ_0 zugeordnete Wert, und n_0 ist diejenige Ordnung von λ_0, die im Bildzentrum selbst liegt und identisch ist mit dem Wert der ersten Ordnung von λ.

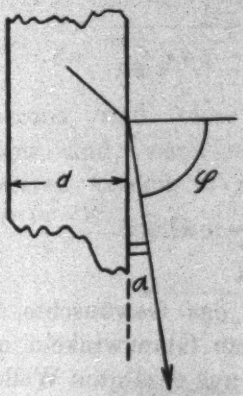


Fig. 1.

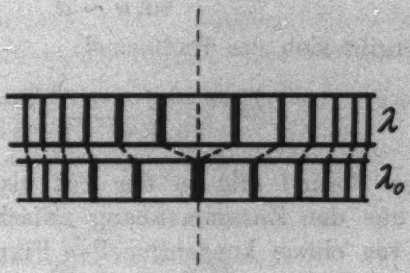


Fig. 2.

Die Ausführung der Substitution gibt:

$$0 = \lambda_*^2 + 2\lambda_0\lambda_* + \lambda_0^2 - \left(\frac{2d}{n}\right)^2(\nu^2 - 1 + \sin^2\alpha)\,.$$

Dies ist eine quadratische Gleichung in λ_*, deren Auflösung lautet:

$$\lambda_* = \frac{2d}{n}\sqrt{\nu^2 - 1 + \sin^2\alpha} - \lambda_0$$
$$= 2d\left(\frac{\sqrt{\nu^2 - 1 + \sin^2\alpha}}{n} - \frac{\sqrt{\nu_0^2 - 1}}{n_0}\right)\,.$$

Man trifft nun gemäß oben die Vereinbarung $n = n_0$, das heißt, man denkt sich die beiden Liniengitter durch Variation von λ bei konstant gehaltenem n entstanden. Entwickelt man ferner den Ausdruck $\sqrt{\nu^2 - 1 + \sin^2\alpha}$ in eine Reihe, und vernachlässigt man Glieder, die von der Größe $\frac{\sin^4\alpha}{8(\nu^2-1)^{3/2}}$ und kleiner sind, so wird:

$$\lambda_* = \frac{d}{n_0\sqrt{\nu^2 - 1}}\sin^2\alpha - \frac{2d}{n_0}\left(\sqrt{\nu_0^2 - 1} - \sqrt{\nu^2 - 1}\right)\,.$$

Zur Berechnung des Klammerterms rechts benutzt man die Taylorentwicklung

$$\sqrt{\nu^2-1}-\sqrt{\nu_0^2-1}=\left(\frac{\partial\sqrt{\nu^2-1}}{\partial\lambda}\right)_{\lambda_0}\cdot\lambda_*=\left(\frac{\partial\sqrt{\nu^2-1}}{\partial\nu}\frac{\partial\nu}{\partial\lambda}\right)_{\lambda_0}\cdot\lambda_*.$$

Diese Darstellung ist zulässig wegen der Kleinheit von λ_*/λ. Die Dispersion $\partial\nu/\partial\lambda$ der Glassorte ist hierbei bekannt. Führt man dies durch, so ergibt sich:

$$\lambda_*=\sin^2\alpha\,\frac{d}{\sqrt{\nu^2-1}}\,\frac{\sqrt{\nu_0^2-1}}{n_0\sqrt{\nu_0^2-1}-2\,d\,\nu_0\frac{\partial\nu}{\partial\lambda}}\,.$$

Führt man jetzt ein: $\nu\sim\nu_0$

$\sin\alpha\sim\alpha$

so ergibt sich die Endformel:

$$\lambda_*=\frac{d}{n_0\sqrt{\nu_0^2-1}-2\,d\,\nu_0\frac{\partial\nu}{\partial\lambda}}\cdot\alpha^2\,.$$

Diese Formel gibt in der Tat insofern das Gewünschte, als sie uns den Zusammenhang zwischen den Glanzwinkeln und den von einem konventionellen Fixpunkt aus gezählten Wellenlängen bietet.

3. Anwendung.

In Praxi sind die wahren Werte von α nicht bekannt. Wenigstens genügt die Kenntnis der Kammerbrennweite nicht, um aus den auf der Platte gemessenen Millimeterwerten die wahren Glanzwinkel zu berechnen. Denn die wirksame Brennweite ist durch Linsenwirkung der Lummerplatte häufig verschieden von der Kammerbrennweite.

Bezeichnet man daher mit x die auf der Aufnahme gemessenen Millimeterwerte, gerechnet vom Bildzentrum aus, so gilt im Falle der Abwesenheit von Verzeichnungsfehlern der Kammerlinse: x = konstans mal α, und es wird einfach: $\lambda_*=C\alpha^2$, wobei C eine zu bestimmende Konstante darstellt, die das Lummerbild in Ångström eicht.

Um es an einem Beispiel zu illustrieren, sei etwa ein Dublett angenommen mit den vom Bildzentrum aus gemessenen Millimeterwerten (vgl. Fig. 3):

$$x_1\,x_2\,x_3\cdots\cdots$$
$$x'_1\,x'_2\,x'_3\cdots\cdots$$

Dann setzt man an:

$$\lambda_* = C x_1^2 \qquad \lambda_* = C x_1'^2$$
$$= C x_2^2 - \frac{\partial \lambda}{\partial n} \qquad = C x_2'^2 = \frac{\partial \lambda}{\partial n}$$
$$= C x_3^2 - \frac{\partial \lambda}{\partial n} \cdot 2 \qquad = C x_3'^2 - \frac{\partial \lambda}{\partial n} \cdot 2$$
$$= \ldots\ldots\ldots \qquad = \ldots\ldots\ldots$$
usw. usw.

wobei $\frac{\partial \lambda}{\partial n} = \frac{\lambda^2 \sqrt{\nu^2 - 1}}{2 d \left(\nu^2 - 1 - \nu \lambda \frac{\partial \nu}{\partial \lambda} \right)}$ das Dispersionsgebiet (in Annäherung und ohne Rücksicht auf das Vorzeichen) ist. Obiges sind, wenn n-Ordnungen einer m-fachen Linie ausgemessen werden, $m \cdot n$-Gleichungen, welche durch Subtraktion $m \cdot \frac{n \cdot (n-1)}{2}$-Gleichungen für den unbekannten Eichungsfaktor C

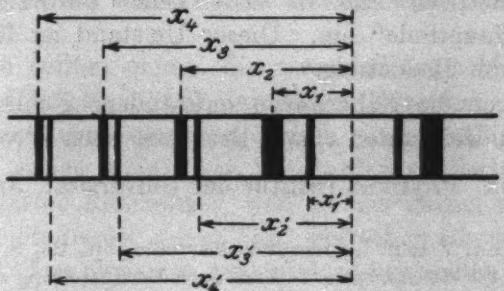


Fig. 3.

ergeben. Natürlich wird man in Praxi nicht alle diese Gleichungen benutzen, sondern nur die gut definierten Linien heranziehen. Immerhin ist es für das Verfahren charakteristisch, daß alle Linien von ihm gleichmäßig behandelt werden und es keine bevorzugte „Hauptlinie" gibt, von der aus man mißt. Die Vereinigung der so gewonnenea C-Werte erfolgt am besten durch Einführung von Genauigkeitsgewichten in Anlehnung an die Methode der kleinsten Quadrate, die hier leicht durchzuführen ist.

Mit der Berechnung des C ist zugleich der numerische Teil so gut wie erledigt, denn die Bildung von $x_i^2 \cdot C$ gibt sofort die Ångströmwerte der Struktur, vom Fixpunkt λ_0 aus gezählt, wobei die Mittelung der Endwerte im Belieben steht.

4. Zusammenfassung.

Im vorhergehenden wird ein Verfahren zur Auswertung von Aufnahmen mit der Lummerplatte gegeben, welches die bisher bekannten Verfahren (vgl. z. B. Hansen)[1]) teils an Genauigkeit, teils an Einfachheit übertrifft.[2]) Voraussetzung für die Anwendung ist Abwesenheit von Bildfehlern bei der Abbildung durch die Kammerlinse. Da aber der Strahlengang von der optischen Achse nur um höchstens 2 Grad abweicht, ist die Voraussetzung bei mäßig guter Linse und Justierung immer erfüllt.

Charakteristisch für das Verfahren ist die Einführung eines geeignet definierten Fixpunktes, von dem aus man die Wellenlängen zählt, und der so beschaffen ist, daß die parabolische Eigenschaft der Dispersionskurve die numerische Ausführung sehr erleichtert. Dadurch bleibt das Verfahren streng symmetrisch und es tritt keine Bevorzugung einer Linie als „Hauptlinie" ein. Dieser Umstand ist für vielfache Strukturen von Bedeutung.

Der durch die Näherungen entstandene Fehler bleibt im Durchschnitt weit unter einem Bruchteil eines Promille.

Rostock, Physikal. Institut der Universität, Januar 1926.

---

1) Hansen, Ztschr. f. wissensch. Photographie, 23. S. 17. 1924.

2) *Anm. bei der Korrektur:* Erst nach Fertigstellung des vorliegenden Beitrags im Januar kam mir das Dezemberheft der Annalen zu Gesicht, in welchem Hansen ein Verfahren zur Auswertung von Dubletts angibt, dessen Leitgedanke mit dem obigen übereinstimmt. — (Vgl. Ann. d. Phys. 78. S. 558. 1925.)

(Eingegangen 6. Februar 1926.)

3. *Optische und elektrische Konstanten des Rohrzuckers;*
von Enrique Loedel Palumbo.[1])

(Mitgeteilt von R. Gans.)

Optische und elektrische Konstanten einer Substanz geben Aufschluß über die Art, wie die Molekel aus den positiven und negativen Ladungen aufgebaut ist. Allerdings gilt das nicht bezüglich der Einzelheiten, wohl aber in den großen Zügen, die für die Brechung, Zerstreuung, Doppelbrechung und Absorption des Lichts sowie für ihr dielektrisches Verhalten maßgebend sind.

Deshalb sollten einmal die verschiedensten Messungen an einem wohldefinierten Stoff ausgeführt bzw. von anderen angestellte Beobachtungen rechnerisch zweckmäßig verwertet werden, um einige molekulare Konstanten zu bestimmen.

Wir wählten Rohrzucker, weil es uns darauf ankam, eine Substanz zu studieren, deren Bau, wie schon die optische Aktivität zeigt, komplizierter ist, und andererseits, weil es bei ihm wegen der Größe der Molekel möglich ist, die molekulare Lichtzerstreuung messend zu verfolgen. Ferner zogen wir einen gelösten Stoff einer einheitlichen Substanz vor, weil man, zu größeren Verdünnungen übergehend, die Molekeln sozusagen voneinander isolieren und so ihrem wechselseitigen Einfluß entziehen kann.

Es wurden in den Kreis der Betrachtung gezogen die Refraktion und Dispersion von Zuckerlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration, die Zirkularpolarisation, die Dielektrizitätskonstante und die molekulare Lichtzerstreuung.

1. Brechungsindex.

Der Rohrzucker war reinstes Produkt der Firma Merck. Zuerst wurden an Lösungen der verschiedensten Konzentra-

1) Auszug aus der Doktordissertation der Universität La Plata.

tionen Brechungsindizes vom Roten bis ins Violette gemessen, da wir in der Literatur keine Daten außer für die *D*-Linie fanden. Später teilte uns Hr. Schönrock auf unsere Anfrage liebenswürdigerweise mit, daß er bereits die Dispersion bestimmt hat. Diese Beobachtungen waren allerdings in einer uns unzugänglichen Zeitschrift veröffentlicht.[1]) Immerhin wollen wir unsere Ergebnisse mitteilen, um den Grad der Übereinstimmung mit Schönrocks Zahlen zu zeigen, und zweitens, weil wir unsere Resultate zur Bestimmung der quasielastischen Bindung, d. h. des Moments, welches die Feldstärke 1 in der isoliert gedachten Zuckermolekel hervorruft, rechnerisch verwertet haben.

Die Messungen wurden mittels eines Spektrometers und Hohlprismas ausgeführt; beleuchtet wurde mit einer He-Röhre sowie mit Na-Licht, die Konzentrationen wurden aus dem im Pyknometer bestimmten spezifischen Gewicht abgeleitet[2]), die Brechungsindizes wurden aufs Vakuum reduziert, ihre Werte mittels der Temperaturkoeffizienten[3]) auf 20° umgerechnet, und schließlich mit der Hartmannschen Formel ausgeglichen.

Die für 0proz. Lösungen (reines Wasser) gültigen Zahlen wurden Messungen Flatows[4]) entnommen und auf die von uns benutzten Wellenlängen interpoliert. Es ergab sich:

Tabelle 1.

Absolute Brechungsindizes von Rohrzuckerlösungen bei 20°.

λ	0 %	19,562 %	21,140 %	27,636 %	33,233 %	35,936 %	51,849 %	61,00
7065,5	1,33051	1,36060	1,36234	1,37396	1,38364	1,38910	1,42122	1,441
6678,4	1,33131	1,36144	1,36321	1,37485	1,38456	1,39002	1,42216	1,442
5893,0	1,33336	1,36360	1,36545	1,37717	1,38690	1,39235	1,42461	1,445
5875,9	1,33341	1,36366	1,36551	1,37722	1,38696	1,39241	1,42468	1,445
5015,7	1,33672	1,36718	1,36912	1,38091	1,39071	1,39617	1,42870	1,449
4922,1	1,33717	1,36768	1,36961	1,38142	1,39122	1,39669	1,42926	1,449
4713,3	1,33829	1,36888	1,37083	1,38266	1,39248	1,39796	1,43064	1,451
4471,6	1,33978	1,37049	1,37246	1,38430	1,39414	1,39965	1,43249	1,453
3964,8	1,34382	1,37493	1,37686	1,38876	1,39861	1,40422	1,43761	1,458

1) O. Schönrock, Ztschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie. 71. S. 417. 1921.

2) Tabellen von Landolt-Börnstein, 5. Aufl. Berlin 1923. S. 463.

3) O. Schönrock, Ztschr. d. Vereins d. deutsch. Zuckerindustrie (techn. Teil). 61. S. 421. 1911.

4) E. Flatow, Ann. d. Phys. 12. S. 85. 1903.

Für Wasser und die Lösungen ergeben sich hieraus folgende Werte der Refraktionskonstanten:

$$(1) \qquad R_0 = \frac{\nu_0^2 - 1}{\nu_0^2 + 2}\frac{1}{d_0}; \qquad R' = \frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2}\frac{1}{d}.$$

Die Wellenlängen sind dabei gekürzt zur Kennzeichnung der Linien angegeben, während bei allen Rechnungen selbstverständlich die genauen Werte benutzt worden sind.

Tabelle 2.

Refraktionskonstante R_0 des Wassers.

λ	R_0
7682,4	0,20398
6562,9	0,20520
5893.2	0,20627
5338,5	0,20688
4861,4	0,20858
4678,3	0,20916
4415,9	0,21008
3944,1	0,21224

Diese durch (1) dargestellte Refraktionskonstante R' muß sich nach der Theorie als Funktion der Zusammensetzung der Lösung folgendermaßen darstellen lassen:

$$(2) \qquad R' = R_0(1 - c) + Rc.$$

Hier bedeutet $c = \frac{p}{100}$ den hundertsten Teil der Gewichtskonzentration p und R_0 den Wert R' für $c = 0$, d. h. für reines Wasser. R ist dann die Refraktionskonstante des Rohrzuckers, also eine für die gelöste Substanz charakteristische Größe, die von der Konzentration unabhänig sein sollte, wohl aber noch von der Wellenlänge abhängen wird. Die Werte von R finden sich in Tab. 4.

Die Zahlen einer Horizontalreihe der Tab. 4 sollten konstant sein. Die stärksten Abweichungen ergaben sich für die beiden fast gleichen Konzentrationen von 19,56 Proz. und 21,14 Proz. Nimmt man aus diesen beiden Zahlenwerten die Mittel und vergleicht dann die Werte einer Horizontalreihe untereinander, so ergibt sich eine ausgezeichnete Konstanz, die sich durch geringe Abweichung vom Mittel $\bar{R}$ ausdrückt, welches in der vorletzten Kolonne angeschrieben ist.

Tabelle 3.

Refraktionskonstante R' von Zuckerlösungen.

λ	19,56 %	21,14 %	27,64 %	33,23 %	35,94 %	51,85 %	61,01 %
706	0,20484	0,20440	0,20465	0,20446	0,20480	0,20463	0,20451
667	0,20527	0,20484	0,20509	0,20489	0,20522	0,20503	0,20491
656	0,20541	0 20498	0,20523	0,20503	0,20536	0,20517	0,20504
589	0,20637	0,20597	0,20621	0,20600	0,20631	0,20608	0,20594
587	0,20640	0,20600	0,20624	0,20603	0,20634	0,20610	0,20596
501	0,20820	0,20782	0,20804	0,20780	0,20809	0,20781	0,20764
492	0,20845	0,20807	0,20829	0,20804	0,20833	0,20805	0,20787
486	0,20861	0,20824	0,20845	0,20821	0,20850	0,20821	0,20803
471	0,20906	0,20868	0,20889	0,20863	0,20892	0,20863	0,20844
447	0,20987	0,20951	0,20969	0,20942	0,20971	0,20941	0 20920
396	0,21212	0,21171	0,21185	0,21152	0,21182	0,21157	0,21128

Tabelle 4.

Refraktionskonstante R des Zuckers.

λ	19,56 %	21,14 %	27,64 %	33,23 %	35,94 %	51,85 %	61,01 %	Mittel $\bar{R}$	R_{ber}
706	0,20558	0,20341	0,20461	0,20404	0 20503	0,20461	0,20441	0,20453	0,20460
667	0.20594	0,20384	0,20502	0,20445	0,20543	0,20496	0,20478	0,20492	0,20495
656	0,20605	0,20397	0,20517	0,20459	0,20555	0,20508	0.20490	0,20503	0,20506
589	0,20684	0,20493	0,20608	0,20548	0,20640	0,20590	0,20573	0,20591	0,20587
587	0,20686	0 20496	0,20611	0,20551	0,20643	0,20593	0,20575	0,20593	0,20590
501	0,20844	0,20664	0,20777	0,20712	0,20801	0,20750	0,20731	0,20754	0,20748
492	0,20863	0,20684	0,20798	0,20733	0,20821	0,20772	0,20753	0,20775	0,20771
486	0,20878	0,20700	0,20814	0,20747	0,20836	0,20787	0,20767	0,20790	0,20786
471	0,20918	0,20741	0,20853	0,20785	0,20874	0,20827	0,20806	0,20829	0,20827
447	0,20994	0,20820	0,20924	0,20858	0,20948	0,20900	0,20877	0,20901	0,20901

Vergleicht man die Werte dieser vorletzten Kolonne, die sich auf Zucker beziehen, mit denen der Tab. 2, die für Wasser gültig sind, so zeigt sich eine überraschende Übereinstimmung, die aber rein zufälliger Natur ist. Sie bedeutet, daß in Formel (2) R_0 und R fast gleich sind, daß also durch diesen Zufall das auf Zuckerlösungen bezügliche R' von der Konzentration so gut wie unabhängig ist, was ja Tab. 3 auch zum Ausdruck bringt. Praktisch bedeutet das, daß ein geringer Irrtum in den Konzentrationen keinen Einfluß auf die Resultate haben kann.

Die so gefundene Größe R hängt von der Wellenlänge nach der Formel

$$R = \sum_j \frac{A_j}{1 - \frac{\lambda_j^2}{\lambda^2}} \tag{3}$$

ab, wo die A_j Konstante, die λ_j die Eigenwellenlängen der schwingungsfähigen Molekel sind. Liegen diese Eigenschwingungen weit genug von der beobachteten Region des Spektrums entfernt, so kann man die Formel (3) durch die eingliedrige Formel

$$R = \frac{A}{1 - \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2}} \tag{4}$$

ersetzen, indem man die Eigenschwingungen aller Freiheitsgrade als einander gleich ansieht.

Wie die letzte Kolonne der Tab. 4 zeigt, läßt sich die Abhängigkeit von der Wellenlänge sehr gut durch (4) mit den Konstanten

$$A = 0{,}20176; \qquad \lambda_1 = 832{,}84 \text{ Å.-E.} \tag{5}$$

darstellen.

Wir wollen noch die aus unseren R_{ber}-Werten ermittelten relativen Brechungsindizes (bezogen auf Luft von 20° und 760 mm Druck) den von Schönrock[1]) gemessenen Werten gegenüberstellen.

Tabelle 5.

p	n_C		n_D		n_F	
	ber.	Schönr.	ber.	Schönr.	ber.	Schönr.
26,712 %	1,37300	1,37327	1,37504	1,37527	1,37956	1,37980
49,509	1,41697	1,41681	1,41914	1,41896	1,42418	1,42390
64,577	1,45100	1,44997	1,45329	1,45224	1,45863	1,45749

1) O. Schönrock, Ztschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerindustrie 71. S. 423. 1921.

Bedenkt man, daß die unseren Rechnungen zugrunde gelegten Messungen mit viel geringeren Hilfsmitteln ausgeführt werden mußten als die, welche Hrn. Schönrock zur Verfügung standen, und daß die Voraussetzungen, welche der Lorentz-Lorenzschen Formel zugrunde liegen (Teilchengröße klein gegen ihren gegenseitigen Abstand) bei einer 65proz. Lösung schon sicher nicht mehr gelten, so muß man sich eher über die gute Übereinstimmung als über die kleinen Abweichungen wundern.

Nennen wir das elektrische Moment $\mathfrak{p}$, welches durch die erregende Kraft $\mathfrak{K}$ in der isoliert gedachten Molekel hervorgerufen wird, so gilt

$$\mathfrak{p} = g\mathfrak{K}. \tag{6}$$

Genauer müßten wir sagen, es gilt

$$\mathfrak{p}_x = g_1\mathfrak{K}_x; \qquad \mathfrak{p}_y = g_2\mathfrak{K}_y; \qquad \mathfrak{p}_z = g_3\mathfrak{K}_z, \tag{6'}$$

wo x, y, z drei in der Molekel feste, aufeinander senkrechte Hauptrichtungen sind. Sind aber die Molekeln nach den Gesetzen des Zufalls gegenüber der Richtung der erregenden Kraft orientiert, so wird im Mittel ein Moment hervorgerufen, das durch (6) gegeben ist, wenn

$$g = \frac{g_1 + g_2 + g_3}{3}. \tag{7}$$

Hier bedeutet

$$g = \frac{3MR}{4\pi N_0}, \tag{8}$$

wo $M = 342{,}2$ das Molekulargewicht, $N_0 = 6{,}06 \cdot 10^{23}$ die Avogadrosche Zahl ist.

Ist $\mathfrak{K}$ eine Schwingung der Wellenlänge λ in Å.-E., so wird $\mathfrak{p}$ das auch sein, und g bekommt nach (4), (5) und (8) den von der Wellenlänge abhängigen Wert

$$g = \frac{2{,}721 \cdot 10^{-23}}{1 - \left(\frac{832{,}84}{\lambda}\right)^2} \ [\mathrm{cm}^3] \tag{9}$$

im sichtbaren Teil des Spektrums.

Nach der Bornschen Theorie[1]) und in seiner Bezeichnungsweise ist

1) M. Born, Ann. d. Phys. 55. S. 177. 1918.

$$g = \frac{\lambda_1^2}{12\pi^2 c^2} \frac{\sum_{j=1}^{3s} L_j}{1 - \left(\frac{\lambda_1}{\lambda}\right)^2}, \tag{9'}$$

also

$$\sum_{j=1}^{3s} L_i^2 = 4{,}18 \cdot 10^{10}. \tag{9''}$$

Wir sind uns natürlich dessen bewußt, daß die Ersetzung der $3s$ Eigenwellenlängen durch eine einzige nur eine grobe Näherung der Größe $\sum L_j^2$ ergeben kann.

2. Dielektrizitätskonstante.

Die DEK. von Zuckerlösungen in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ist im Leipziger physikalischen Institut von Frl. Kockel[1]) gemessen worden.

Analog der Formel (2) sollte die Beziehung gelten

$$D' = D_0(1 - c) + Dc, \tag{10}$$

wo

$$D' = \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \frac{1}{d}; \qquad D_0' = \frac{\varepsilon_0 - 1}{\varepsilon_0 + 2} \frac{1}{d_0} \tag{11}$$

sich auf die Lösung bzw. auf Wasser, dagegen D sich auf die Zuckermolekeln selbst bezieht. Aus den Beobachtungen berechnen wir folgende Resultate.

Tabelle 6.

$p = 0$ (Wasser)				$p = 10\%$			$p = 15\%$		
t	D_0	t	D_0	t	D'	D	t	D'	D
0,0	0,9665	39,0	0,9661	0,0	0,9276	0,577	0,8	0,9082	0,579
5,0	0,9661	45,4	0,9683	10,7	0,9268	0,581	10,0	0,9082	0,585
9,8	0,9652	50,1	0,9696	19,5	0,9270	0,585	19,7	0,9080	0,585
15,0	0,9652	55,4	0,9707	29,0	0,9279	0,592	29,85	0,9086	0,588
20,3	0,9649	59,4	0,9720	39,5	0,9290	0,595	40,5	0,9103	0,592
25,0	0,9652	70,0	0,9754	49,6	0,9311	0,584	49,8	0,9118	0,589
30,2	0,9652	79,0	0,9788	60,0	0,9340	0,590	56,5	0,9140	0,592
34,7	0,9661	89,5	0,9833						
		98,7	0,9903						

1) L. Kockel, Ann. d. Phys. (4) 77. S. 417. 1925.

Tabelle 6. (Fortsetzung.)

$p = 20\%$			$p = 30\%$			$p = 40\%$		
t	D'	D	t	D'	D	t	D'	D
0,0	0,8888	0,578	0,0	0,8504	0,579	0,4	0,8130	0,583
5,3	0,8888	0,579	10,15	0,8505	0,583	9,6	0,8134	0,586
15,4	0,8888	0,583	20,7	0,8509	0,585	19,1	0,8145	0,589
25,0	0,8896	0,587	29,7	0,8525	0,590	33,1	0,8155	0,590
34	0,8909	0,590	40,2	0,8539	0,592	41,9	0,8168	0,591
38	0,8911	0,591	49,65	0,8557	0,589	52,2	0,8189	0,592
44	0,8917	0,587	60,5	0,8582	0,590	57,5	0,8200	0,593
50	0,8931	0,587						
60	0,8952	0,588						

Hieraus folgt zweierlei. Die Größe D variiert systematisch etwas mit der Temperatur; sie variiert aber auch, wenn auch bedeutend weniger, mit der Konzentration.

Den Grund dieser Erscheinungen wollen wir einstweilen zurückstellen und vor allem D mit R vergleichen. Da ergibt sich, daß das auf unendlich lange Wellen extrapolierte R [vgl. Gl. (4) und (5)] den Wert 0,202 hat, während $D \sim 0{,}59$ ist. Vielleicht erklärt sich diese Differenz durch Eigenschwingungen im Ultraroten oder durch Assoziationen.

3. Rotationspolarisation.

Nach der Bornschen Theorie (a. a. O.) sollte die Drehung der Polarisationsebene durch eine Schichtdicke von 1 cm den Wert haben

$$\vartheta = \frac{4\pi^3}{3\lambda^3} \sum_j \frac{(L_j, M_j)}{\omega_j^2 - \omega^2} N \left(\frac{\nu^2 + 2}{3}\right)^2.$$

Hier bedeutet λ die Wellenlänge im Vakuum, N die Anzahl drehender Molekeln in der Volumeinheit, ν den Brechungsindex der Flüssigkeit und $\sum_j \frac{(L_j, M_j)}{\omega_j^2 - \omega^2}$ eine für die Molekel charakteristische Funktion der Wellenlänge $\lambda = \frac{2\pi c}{\omega}$ im Vakuum. Die Eigenfrequenzen $\omega_j = \frac{2\pi c}{\lambda_j}$ sind dabei dieselben, welche auch in der Formel für den Brechungsindex auftreten.

Bei der Ableitung dieser Beziehung sind Born zwei Irrtümer unterlaufen (vgl. Anhang). Einmal fehlt ein Faktor 2, der durch unvollständige Berücksichtigung der Elektronen-

bewegungen bei der Aufstellung der Feldgleichungen fortgefallen ist; andererseits figuriert ein Faktor $\frac{\nu^2+2}{3}$ zu viel, was sich durch fälschliche Mittelwertbildung bei der Berechnung der Feldstärken erklärt.[1]) Verbessert man diese beiden Fehler, indem man sonst den Mechanismus, den Born seiner Theorie zugrunde gelegt hat, vollkommen beibehält, so erhält man für die Drehung die Formel

$$\vartheta = \frac{8\pi^3}{3\lambda^2} \sum_j \frac{(L_j, M_j)}{\omega_j^2 - \omega^2} N \frac{\nu^2+2}{3} . \tag{12}$$

Gleichung (12) spielt für die Drehungskonstante dieselbe Rolle, wie die Lorentz-Lorenzsche Gleichung für den Brechungsindex. Sie zeigt, daß der Drehwinkel roh gesprochen λ^2 umgekehrt proportional ist (Briotsches Gesetz), ferner der Volumkonzentration der drehenden Substanz bei Lösungen bzw. der Dichte bei einheitlichen Flüssigkeiten sowie schließlich der Größe $\frac{\nu^2+2}{3}$.

Wenden wir dies Resultat nun auf Zuckerlösungen an und setzen voraus, daß wir die Abhängigkeit von der Wellenlänge durch eine einzige mittlere Eigenschwingung darstellen können, so erhalten wir für die spezifische Drehung $[\alpha]$, wenn wir, wie das üblich ist, diese in Graden pro Dezimeter messen,

$$\left\{ \begin{aligned} [\alpha] &= \frac{10}{57{,}296} \cdot \frac{2\pi N_0}{9c^2 M} \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} \sum_j (L_j, M_j) \cdot (\nu^2+2) \\ &= 0{,}2398\,(\nu^2+2) \frac{\lambda_1^2}{\lambda^2 - \lambda_1^2} k , \end{aligned} \right. \tag{13}$$

wo k nun eine von der Wellenlänge und Konzentration unabhängige Konstante bedeutet.

Zuerst prüfen wir die Abhängigkeit von der Wellenlänge. Dazu vergleichen wir $[\alpha]^\lambda : [\alpha]^D$ nach Beobachtung von Pellat[2]) an einer 15,4proz. Lösung bei 15° mit den berechneten Werten der Formel (13), indem wir λ_1 den Wert

$$\lambda_1 = 1349{,}0 \text{ Å.-E.} \tag{14}$$

geben. Wir erhalten

1) Vgl. R. Gans, Ztschr. f. Phys. 27. S. 164. 1924.

2) Pellat, Ztschr. d. Ver. d. deutsch. Zuckerind. (techn. Teil) 51. S. 835. 1901 (zitiert nach Landolt-Börnstein 5. Aufl. Bd. 2 S. 1004).

Tabelle 7.

$[\alpha]^{\lambda} : [\alpha]^{D}$

λ	beob.	ber.
4700	1,6286	1,6290
5000	1,4231	1,4231
5500	1,1587	1,1584
6000	0,96252	0,96258
6400	0,83975	0,83980

Die Übereinstimmung ist durchaus befriedigend. Es darf uns auch nicht wundern, daß sich für die Eigenwellenlänge λ_1 hier ein anderer Wert ergibt als bei der Refraktion [vgl. Gl. (5)], da wir in den beiden entsprechenden Formeln in zwei verschiedenen Summengliedern die verschiedenen λ_j durch je einen einzigen mittleren Wert ersetzt haben.

Viel weniger stimmt jedoch die durch (13) ausgedrückte Abhängigkeit der spezifischen Drehung von der Konzentration (der Brechungsindex ν hängt vom Prozentgehalt p ab) mit der Erfahrung überein.

Nach Nasini und Villavecchia[1]) gelten die Werte folgender Tabelle für das Verhältnis der spezifischen Drehung einer p proz. Lösung zu der einer 5 proz. Lösung, während die berechneten Werte nach (13) direkt aus der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration folgen.

Tabelle 8.

$[\alpha]_p : [\alpha]_{p=5}$.

p	beob.	ber.
5%	1,0000	1,000
10	1,0000	1,006
20	1,0000	1,018
30	0,9993	1,030
40	0,9970	1,045
50	0,9938	1,059
60	0,9898	1,076

Diese systematische Abweichung zwischen Beobachtung und Theorie in der Abhängigkeit von der Konzentration ist um so

1) Nasini u. Villavecchia, Österr.-Ungar. Ztschr. Zuckerind. Landw. 21. S. 85. 1892 (zitiert nach Landolt-Börnstein 5. Aufl. Bd. 2. S. 1004).

auffallender, als die Brechung sich mit großer Genauigkeit durch Formel (2) darstellen läßt und Gleichung (13) beansprucht, in derselben Weise die Drehung berechnen zu lassen, wie man die Brechung aus (2) ermitteln kann.

Besondere Untersuchungen experimenteller wie theoretischer Natur sollen versuchen, diesen Widerspruch aufzuklären.

Da es sich bei der Berechnung von k aus (13) wegen dieses durch Tabelle 8 verdeutlichten Ganges nur um einen genäherten Wert handeln kann, so setzen wir

$$[\alpha]^D_{20^\circ} = 66{,}5; \quad \lambda_1 = 1349; \quad \lambda = 5893; \quad \nu = 1{,}38$$

und erhalten

$$k = 1280 . \tag{15}$$

4. Depolarisation des zerstreuten Lichts.

Die von Gans[1]) angestellten Messungen über den Depolarisationsgrad des von Zuckermolekeln zersteuten Lichts sollten deshalb wiederholt werden, weil es nach seinen Beobachtungen so schien, als ob ein Einfluß der optischen Aktivität auf die Lichtzerstreuung sich bemerkbar mache. Jedoch waren die Messungen bei der geringen Lichtstärke des zerstreuten Lichts damals nicht genau genug, um diesen Einfluß wirklich garantieren zu können. Überdies hatte Hr. Gans nur mit natürlichem Licht sowie mit linear polarisiertem Primärlicht vertikaler und horizontaler Schwingungsrichtung beobachtet.

Bei unseren Versuchen hatten wir dagegen den Nicol im Strahlengang des Primärlichts mit einer Kreisteilung versehen, und es wurde bei verschiedenen Stellungen dieses Nicols beobachtet. Im übrigen war die Versuchsanordnung genau so wie die von Hrn. Gans benutzte.

Um verständlich zu machen, was es bedeutet, daß das zerstreute Licht von der Zirkularpolarisation beeinflußt wird, betrachten wir die mittleren Quadrate der Momentankomponenten in ihrer Abhängigkeit von den mittleren Quadraten der elektrischen Feldstärke $\overline{\mathfrak{E}_y^2}$ und $\overline{\mathfrak{E}_z^2}$. Diese sind den Intensitäten des horizontal beziehungsweise vertikal schwingenden Anteils des Primärstrahls proportional. Für diesen Zusammenhang gilt die Beziehung

1) R. Gans, Ztschr. f. Phys. 17. S. 353. 1923.

$$(16)\qquad \begin{cases} \overline{p_x^2} = J_1(\overline{\mathfrak{E}_y^2} + \overline{\mathfrak{E}_z^2}) , \\ \overline{p_y^2} = J_2\,\overline{\mathfrak{E}_y^2} + J_3\,\overline{\mathfrak{E}_z^2} , \\ \overline{p_z^2} = J_3\,\overline{\mathfrak{E}_y^2} + J_2\,\overline{\mathfrak{E}_y^2} , \end{cases}$$

wo J_1, J_2 und J_3 Konstante sind und die x-Achse die Richtung des einfallenden Strahls hat. Diese Formeln lassen sich durch Symmetrieüberlegungen ableiten, wenn man, wie das bei optisch aktiven Stoffen sein muß, die Fortpflanzungsrichtung als bevorzugte Richtung betrachtet. Man kann die Gleichungen (16) aber auch durch Mittelwertbildungen direkt aus dem Mechanismus, der der Bornschen Theorie zugrunde liegt, folgern.[1])

Ist die Substanz dagegen optisch inaktiv, so daß die Fortpflanzungsrichtung nicht mehr bevorzugt ist, so muß in (16) $J_3 = J_1$ sein. Und es handelt sich nun darum, zu entscheiden, ob man den Beobachtungen noch gerecht werden kann, wenn man $J_3 = J_1$ annimmt, oder ob diese beiden Konstanten verschiedene Werte haben und durch diese Verschiedenheit den Einfluß der „Schraubenstruktur" der Molekel auf die Lichtzerstreuung dokumentieren.

Die Lösungen wurden durch kollodiumgetränkte Seidefilter in staubfreier Luft nach der von Gans benutzten Methode ultrafiltriert, und zwar wurden bei den meisten Versuchen dieselben zwei Filter benutzt. Die Versuche mit diesen erstreckten sich über mehrere Monate.

In den folgenden Tabellen bedeutet α den Winkel zwischen der Schwingungsrichtung des im Primärstrahlengang befindlichen Nicols und der Vertikalen, δ den Winkel, welchen die Schwingungsrichtung des Nicols im Sekundärstrahlengang bei Halbschattenstellung mit der Horizontalen bildet.[2]) δ ist als Funktion von α tabelliert. Ferner steht über jeder Kolonne das Datum der Beobachtung, unter derselben die Gewichtsprozente p der Lösung.

Zu große Werte der Depolarisation treten auf, wenn die Filter Mängel haben, und besonders, wenn man sie versehentlich hat eintrocknen lassen. So erklären sich auch wohl die größeren von Gans (a. a. O.) beobachteten Werte. Ein Ein-

1) Vgl. R. Gans, Ztschr. f. Phys. 27. S. 164. 1924.

2) Genauer gesprochen ist δ der Mittelwert für die beiden Stellungen $\pm\alpha$ des Polarisators, so daß die Änderung der Schwingungsrichtung an der Beobachtungsstelle (1,5 cm von der Eintrittsstelle entfernt) infolge der Drehung der Polarisationsebene praktisch herausfällt.

Tabelle 9.

Beobachtungen mit Filter Nr. 1.

α	21/V.	22/V.	26/V.	4/VI.	14/VI.	29/VI.[1])	29/VI.[2])	4/VII.	23/VII.	3/III.
0°	7,5°	8,0°	7,5°	7,5°	8,0°	7,7°	8,0°	6,6°	8,0°	9,5°
15	7,5	8,0	7,5	7,5	8,0	8,0	8,0	—	8,0	—
30	9,0	9,5	8,6	8,7	8,7	9,0	9,5	—	—	—
45	12,2	12,5	11,5	11,0	11,0	12,5	12,2	10,0	12,5	13,0
60	15,9	16,5	16,0	—	14,5	16,5	17,0	—	—	—
75	26,5	27,7	26,0	24,0	23,5	27,2	27,0	—	—	—
90	50,2	52,5	49,5	48.0	44,0	52,0	50,0	44,5	52,0	51,5
p%	28,4	28,4	25,5	25,5	40,0	25,4	25,4	25,2	28,5	34,4

Tabelle 10.

Beobachtungen mit Filter Nr. 2.

α	26/V.	4/VI.	14/VI.	24/VI.	29/VI.[1])	29/VI.[2])	4/VII.	23/VII.	3/VIII.
0°	8,5°	8,5°	8,8°	9,0°	10,0°	10,2°	10,2°	15,7°	14,0°
15	8,5	9,0	9,0	10,5	—	—	—	—	—
30	9,2	10,8	11,0	12,2	—	—	—	—	—
45	11,5	12,8	12,7	17,0	15,0	15,5	15,2	20,7	20,0
60	17,0	17,5	18,0	25,5	—	—	—	—	—
75	24,0	28,0	28,0	43,0	—	—	—	—	—
90	50,2	52,0	43,0	51,0	48,0	51,0	46,2	45,0	46,5
p%	25,5	25,2	40,0	40,0	25,4	25,4	25,4	25,4	
				In dieser Zeit filtriert die Lösung auffallend rasch				Das Filter war vorher durch Versehen eingetrocknet.	

fluß der Konzentration zwischen 25 und 40 Proz. ist nicht festzustellen. Deshalb sind in der folgenden Tabelle die Mittelwerte über alle Beobachtungen genommen mit Ausnahme der offenbar fehlerhaften des Filters Nr. 2 vom 24/VI. bis 3/VIII.

Tabelle 11.

α	$\delta_{beob.}$	$\delta_{ber.}$
0°	8,01°	8,25°
15	8,09	8,53
30	9,40	9,47
45	11 95	11,47
60	16,54	15,70
75	26,19	26,22
90	49,18	45,00

1) Mit Bogenlampe beleuchtet.
2) Mit Sonne und Coelostat beleuchtet.

Setzt man in den Gleichungen (16) $J_1 = J_3$, nimmt also an, daß die „Schraubenstruktur" der Molekeln keinen beobachtbaren Einfluß auf das Tyndall-Licht hat, und berücksichtigt, daß $\overline{\mathfrak{E}_y^2} : \overline{\mathfrak{E}_z^2} = \sin^2\alpha : \cos^2\alpha$, so folgt für den Depolarisationsgrad

$$\Delta = \operatorname{tg}^2\delta = \frac{\overline{\mathfrak{p}_x^2}}{\overline{\mathfrak{p}_z^2}} = \frac{J_1}{J_1\sin^2\alpha + J_2\cos^2\alpha}. \tag{17}$$

Aus dieser Gleichung ist $\delta_{\text{ber.}}$ ermittelt worden, indem man J_1/J_2 den passenden Wert

$$\frac{J_1}{J_2} = 0{,}0210 \tag{18}$$

gegeben hat. Der Vergleich der beiden Kolonnen der Tab. 11 zeigt, daß diese Annahme $J_1 = J_3$ berechtigt ist, besonders wenn man beachtet, daß für $\alpha = 90^0$ die Intensität so gering ist, daß dadurch die Meßgenauigkeit für diese Nicolstellung nur recht gering ist.

Deshalb nimmt J_1/J_2 die einfachere Form an[1])

$$\frac{J_1}{J_2} = \frac{g^2 - 3G}{3g^2 - 4G}, \tag{19}$$

$$g = g_1 + g_2 + g_3; \quad G = g_2g_3 + g_3g_1 + g_1g_2.$$

Machen wir die vereinfachende Annahme, daß $g_2 = g_3$, so ergibt sich aus (18) und (19)

$$\frac{(g_1 - g_2)^2}{15g_2^2 + 10g_2(g_1 - g_2) + 2g_2^2} = 0{,}0215, \tag{20}$$

und da nach Gleichung (9) und (7) für die D-Linie die Gleichung

$$g_1 + 2g_2 = 8{,}33 \cdot 10^{-23} \tag{21}$$

folgt, so berechnet sich entweder

$$\begin{cases} g_1 = 3{,}83 \cdot 10^{-23}; & g_2 = 2{,}25 \cdot 10^{-23} \\ \text{oder } g_1 = 1{,}72 \cdot 10^{-23}; & g_2 = 3{,}30 \cdot 10^{-23}. \end{cases} \tag{22}$$

Daß trotz dieser Zweideutigkeit der Lösung der absolute Wert der Differenz eindeutig bestimmt ist, hat Hr. Gans früher[2]) gezeigt. Es ergibt sich

$$|g_1 - g_2| = 1{,}58 \cdot 10^{-23}. \tag{23}$$

Damit wäre die Anisotropie der Bindungen quantitativ bestimmt.

1) Vgl. R. Gans, Ztschr. f. Phys. 27. S. 164. Gl. (35) u. (29) 1924.
2) R. Gans, Ann. Phys. (4) 65. S. 108. 1921.

Anhang.

Zur Theorie der Rotationspolarisation.

Von R. Gans.

Hr. Born[1]) hat die Drehung der Polarisationsebene in optisch aktiven Substanzen dadurch erklärt, daß asymmetrisch in der Molekel verteilte positive und negative Ladungen unter einander gekoppelt sind, und daß die Molekel nicht mehr als unendlich klein gegen die Wellenlänge aufgefaßt werden darf, so daß die einzelnen schwingenden Teilchen mit verschiedener Phase von der Lichtwelle erregt werden.

Dabei ist ihm ein Irrtum unterlaufen, der eine falsche Abhängigkeit der Drehung vom Brechungsindex der Substanz ergibt. Diesen Irrtum habe ich vor kurzem verbessert.[2]) Dabei habe ich aber nicht bemerkt, daß noch ein weiterer Fehler in der Ableitung des Hrn. Born steckt, der den absoluten Wert der Drehung beeinflußt. Dieser Fehler beruht in folgendem.

Die schwingenden, elektrisch geladenen Teilchen stellen nicht nur deshalb einen elektrischen Strom dar, weil sie zeitlich veränderliche elektrische Momente bilden, sondern sie repräsentieren auch gleichzeitig magnetisierte Teilchen, zwar nicht einzeln genommen unter den beschränkenden Annahmen, unter denen Lorentz[3]) solche Teilchen definiert, wohl aber, wenn man über alle in einem kleinen Volumen befindliche Teilchen den Mittelwert nimmt. Dadurch existiert eine endliche Magnetisierung, die $\mathfrak{B}$ von $\mathfrak{H}$ verschieden ergibt, so daß *beide* Maxwellsche Gleichungen modifiziert werden und der Betrag der Drehung doppelt so groß folgt, als das bei Born der Fall ist.

Das ergibt sich folgendermaßen. Enthält eine physikalisch unendlich klein gedachte Volumeneinheit N untereinander gleiche, aber nach den Gesetzen des Zufalls (auch bezüglich ihrer Orientierung) verteilte Molekeln, und kommt n Punkten der Molekel eine bestimmte vektorielle Größe q zu, so berechnet sich die auf alle Punkte sämtlicher im betrachteten Volumen befindlicher Molekeln erstreckte Summe Q folgendermaßen.

1) M. Born, Ann. Phys. (4) 55. S. 177. 1918.
2) R. Gans, Ztschr. f. Phys. 27. S. 164. 1924.
3) H. A. Lorentz, Math. Encycl. 5, 2. S. 181. 1903.

Wir führen ein im Raume festes Bezugssystem x, y, z ein. Nennen wir die Koordinaten eines Punktes $\varkappa$ der Molekel bezüglich ihres „Mittelpunktes“ $\underline{x}_\varkappa, \underline{y}_\varkappa, \underline{z}_\varkappa$ in einem System, das obigem Koordinatensystem parallele Achsen hat, so ist

$$(24)\quad \begin{cases} Q_x = N\sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(N\sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x}\underline{x}_\varkappa\right) \\ \qquad - \frac{\partial}{\partial y}\left(N\sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x}\underline{y}_\varkappa\right) - \frac{\partial}{\partial z}\left(N\sum_{\varkappa=1}^{n} q_{\varkappa x}\underline{z}_\varkappa\right) \text{ usw.} \end{cases}$$

Der erste Term stellt dabei den Beitrag der gänzlich im Innern des Volumens befindlichen Molekeln dar, die übrigen drei von Born nicht berücksichtigten Terme dagegen den Beitrag der Molekeln, welche von der Oberfläche des Volumens geschnitten werden.

Setzt man

$$(25)\quad q_{\varkappa x} = e_\varkappa \dot{\underline{x}}_\varkappa; \quad q_{\varkappa y} = e_\varkappa \dot{\underline{y}}_\varkappa; \quad q_{\varkappa z} = e_\varkappa \dot{\underline{z}}_\varkappa,$$

und transformiert auf in der Molekel fest orientierte Koordinatenachsen ξ, η, ζ, mittelt dann über allen möglichen Richtungen dieser Achsen, so erhält man für den Beitrag der Strömung, wenn man für $\dot{\xi}_\varkappa, \dot{\eta}_\varkappa, \dot{\zeta}_\varkappa$ die zeitlichen Ableitungen der von Born (a. a. O.) berechneten Verschiebungskomponenten $\mathfrak{u}_\varkappa, \mathfrak{v}_\varkappa, \mathfrak{w}_\varkappa$ einsetzt,

$$\dot{\mathfrak{P}} + c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{M}.$$

Der erste Term rührt von dem ersten Gliede in (24), der zweite von den anderen drei her, und zwar ist mit den von Born eingeführten und von mir übernommenen Bezeichnungen

$$(26)\quad \mathfrak{P} = \frac{N}{3}\sum_j \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\omega_j^2 - \omega^2}\,\mathfrak{R} + \frac{N}{6}\sum_j \frac{(\mathfrak{L}_j, \mathfrak{M}_j)}{\omega_j^2 - \omega^2}\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{R},$$

$$(27)\quad \mathfrak{M} = \frac{N}{6c}\sum_j \frac{(\mathfrak{L}_j, \mathfrak{M}_j)}{\omega_j^2 - \omega^2}\,\dot{\mathfrak{R}}.$$

Somit lauten die gemittelten Gleichungen der Lorentzschen Elektronentheorie

$$(28)\quad \begin{cases} c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{H} = \dot{\mathfrak{E}} + 4\pi\dot{\mathfrak{P}}, \\ -c\,\mathrm{rot}\,\mathfrak{E} = \dot{\mathfrak{H}} + 4\pi\dot{\mathfrak{M}}. \end{cases}$$

Es handelt sich nun noch darum, $\mathfrak{P}$ und $\mathfrak{M}$ durch die Feldstärken auszudrücken. Dazu dienen die Gleichungen.[1])

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{E} + \frac{4\pi}{3}\mathfrak{P}; \quad \operatorname{rot}\mathfrak{K} = \operatorname{rot}\mathfrak{E}, \tag{29}$$

so daß sich

$$\begin{cases} c\operatorname{rot}\mathfrak{H} = \varepsilon\dot{\mathfrak{E}} + b\operatorname{rot}\dot{\mathfrak{E}}, \\ -c\operatorname{rot}\mathfrak{E} = \dot{\mathfrak{H}} + \frac{b}{c}\ddot{\mathfrak{E}} \end{cases} \tag{30}$$

ergibt. Hier ist in der zweiten Gleichung (30) ein b^2 proportionales Glied als äußerst klein vernachlässigt.

Es bedeuten dabei

$$\frac{\varepsilon-1}{\varepsilon+2} = \frac{4\pi N}{9}\sum_j \frac{\mathfrak{L}_j^2}{\omega_j^2-\omega^2}; \quad b = \frac{2\pi N}{3}\sum_j \frac{(\mathfrak{L}_j\,\mathfrak{M}_j)}{\omega_j^2-\omega^2}\cdot\frac{\varepsilon+2}{3}. \tag{31}$$

Aus (30) und (31) erhält man dann nach bekannten Methoden für die Drehung der Polarisationsebene durch eine Schichtdicke von 1 cm den Ausdruck der Formel (12).

Königsberg, II. Physikal. Institut, den 17. Februar 1926.

1) Vgl. z. B. R. Gans, a. a. O., S. 168.

(Eingegangen 22. Februar 1926.)

4. *Die Dispersion der Röntgenstrahlen bei Gips;* *von Elis Hjalmar.*

1. Ergänzung einer früheren Messung der Gitterkonstanten bei Gips und Kalkspat.

In einer vorläufigen Mitteilung haben Professor M. Siegbahn und ich über eine erstmalige Beobachtung der anomalen Dispersion der Röntgenstrahlen berichtet. Die dort benutzte Methode war eine indirekte und bezweckte vorerst nur eine verbesserte Bestimmung des relativen Verhältnisses der Gitterkonstanten von Kalkspat und Gips (d_k und d_g). Wegen der ausgedehnten Verwendung gerade dieser zwei Kristalle zu röntgenspektroskopischen Zwecken erschien uns eine genaue Messung dieses Verhältnisses (d_k/d_g) unter Benutzung verschiedener Wellenlängen erwünscht.

Die zu diesem Zwecke ausgeführten Messungen zeigen aber, daß bei der erreichten Genauigkeit Abweichungen von einem konstanten Wert von d_k/d_g nachweisbar waren. Diese verhältnismäßig kleinen Abweichungen deuteten wir als einen Effekt der anomalen Dispersion der Röntgenstrahlen in Kalkspat bzw. Gips. Eine gute Stütze für diese Annahme fanden wir in der Tatsache, daß die Darstellung der Werte von d_k/d_g als Funktion der Wellenlänge gerade in den Gebieten der K-Eigenfrequenzen von Calcium bzw. Schwefel Diskontinuitäten zeigte.

Die kleine Anzahl der beobachteten Punkte gestattete keine sichere Schlußfolgerung über die Form der Dispersionskurve, in Anlehnung an die Theorie von Darwin und Ewald zeigten wir aber, daß sich die beobachteten Punkte gut in eine optische Dispersionskurve einfügten. (Vgl. die gestrichelten Kurventeile der Fig. 1.) Hierbei ist aber ausdrücklich hervorzuheben, daß es sich nicht um eine einfache Dispersions-

1) Nature, 115. Januar 1925; vgl. auch Siegbahn, Le Journ. de Phys. et le Rad. 6. S. 6. 7. Juli 1925.

kurve handelt, sondern um eine weit kompliziertere Funktion, an welcher zwei anomale Dispersionsvorgänge beteiligt sind.

Nachdem die Mitteilung in der „Nature" schon fertiggestellt war, hat auf unsere Aufforderung Hr. Fil. Kand. Sven Fagerberg als Fortsetzung der genannten Untersuchung noch einen Punkt des Kurventeiles zwischen der Ca- und der S-Grenze experimentell bestimmt, und zwar unter Benutzung der Ag-β_1-Strahlung. Dieser Punkt läßt sich auch bei Berücksichtigung der möglichen Versuchsfelder schwierig in eine optische Dispersionskurve von der üblichen Form einfügen.

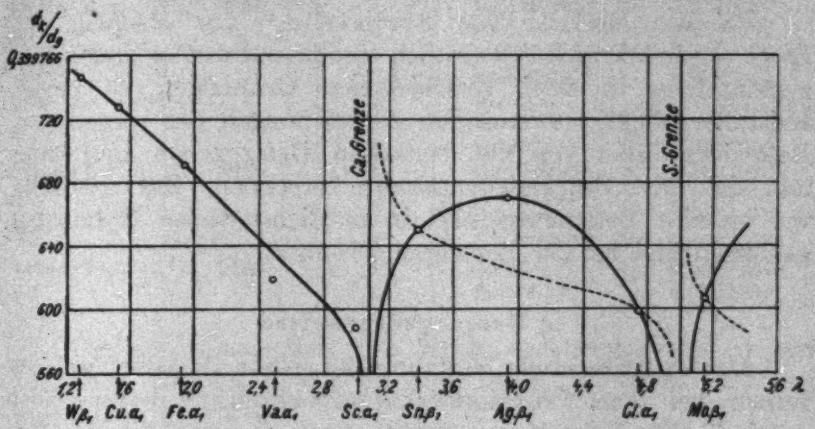


Fig. 1.

Viel besser lassen sich die Punkte in einer Kurve von der Form, wie sie Fig. 1 zeigt (ausgezogene Kurventeile), darstellen. Diese Kurvenform wird auch, wie Dr. Kramers[1]) nachgewiesen hat, von der Dispersionstheorie nahegelegt, wenn man die Tatsache berücksichtigt, daß die Absorption im Röntgengebiete meistens nicht linienförmig ist, sondern sich von einer charakteristischen Maximalwellenlänge einseitig ausbreitet. Eine sichere Aussage über den genaueren Verlauf der Kurve nach den spärlichen experimentell bekannten Punkten läßt sich vorläufig nicht machen. Die experimentellen Ergebnisse zeigen jedoch unzweideutig, daß gerade bei den Eigenwellenlängen des K-Spektrums von Ca und S zwei Diskontinuitäten vorhanden sind, und daß somit eine anomale Dispersion vorliegt.

1) Wir verdanken dies einer brieflichen Mitteilung von Dr. Kramers an Prof. Siegbahn.

2. Bestimmung der Dispersion bei Gips nach der Methode von Stenström.

In einer früheren Arbeit habe ich die Gültigkeit der Braggschen Beziehung bei Gips näher untersucht.[1]) Obwohl die Meßgenauigkeit damals nicht so hoch war, konnte ich jedoch nachweisen, daß sich die Abweichungen von der Braggschen Beziehung sehr gut mit der Ewaldschen Theorie[2]) vertragen. Bei späteren umfassenden Untersuchungen[3]) stellte es sich heraus, daß die Meßgenauigkeit noch weiter verfeinert werden konnte.

Bei der Methode von Stenström[4]) zur Messung des Brechungsindex wird bekanntlich eine monochromatische Röntgenstrahlung in zwei verschiedenen Ordnungen an einem Kristalle reflektiert. Aus den Abweichungen der gemessenen Reflexionswinkel von der einfachen Braggschen Beziehung läßt sich dann der Brechungsindex berechnen. Zur Kontrolle werden hier Reflexionswinkel in möglichst vielen Ordnungen gemessen und bei der Berechnung benützt.

a) Messungsergebnisse.

Das experimentelle Verfahren ist genau dasselbe, welches immer bei dem Präzisionsvakuumspektrographen verwendet wurde.[5]) Das Kristallexemplar wurde nach sorgfältiger Untersuchung ausgewählt. Um von Unregelmäßigkeiten in dem Gitter so weit als möglich unabhängig zu sein, überklebte ich die Ränder der Kristallfläche mit Bleifolium, so daß die Fläche nur in der Mitte etwa 4 mm frei war. Die Spaltweite betrug 0,03—0,04 mm.

Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. Die Werte der zwei letzten Spalten sind Mittelwerte von mindestens vier Aufnahmen.

Die Werte von φ_n sind selbstverständlich die wie gewöhnlich für die Temperatur bis 18° C korrigierten Beträge des Winkels.

---

1) Ztschr. f. Phys. 15. 2—3. S. 65. 1923.
2) Ann. d. Phys. 54. S. 519. 1917; Ztschr. f. Phys. 2. S. 332. 1920.
3) Axel Larsson, Ark. Mat. Astr. Fys. 19 A. S. 14. 1925.
4) Dissert., Lund 1919.
5) Siegbahn, Spektroskopie der Röntgenstrahlen, S. 63ff.

Tabelle 1.

Linie	λ X. E.	n	log sin φ_n	log $\frac{\sin \varphi_n}{n}$
Cu · K α_1	1537	1	9,0061775	9,0061775
		2	9,3069158	9,0058858
		4	9,6078876	9,0058276
		6	9,7839591	9,0058078
		7	9,8508917	9,0057937
Fe · K α_1	1932	1	9,1054375	9,1054375
		2	9,4061640	9,1051340
		4	9,7071132	9,1050532
		6	9,8831805	9,1050292
Va · K α_1	2498	1	9,2170062	9,2170062
		2	9,5177597	9,2167297
Sc · K α_1	3025	1	9,3000174	9,3000174
		2	9,6008212	9,2997912
		4	9,9017975	9,2997375
Sn · L β_1	3378	1	9,3480095	9,3480095
		2	9,6487905	9,3477605
Ag · L β_1	3926	1	9,4133920	9,4133920
		2	9,7141284	9,4130984
Cl · K α_1	4718	1	9,4930607	9,4930607
		2	9,7938388	9,4928088
Mo · L β_1	5166	1	9,5325157	9,5325157
		2	9,8833139	9,5322839

Um die Genauigkeit der Werte darzulegen, sind in der folgenden Tabelle 2 die Cu-Aufnahmen in erster Ordnung ausführlich mitgeteilt.

Tabelle 2.

Platte Nr.	Kassettenlage	Temp.	φ_T	φ_{18}	Mittelwert
325	I	19,0°	5° 49′ 18,0″	5° 49′ 18,2″	
326	I	19,6°	17,7″	18,1″	
327	I	19,7°	18,2″	18,6″	
328	I	19,8°	18,0″	18,4″	
375	I	20,1°	17,8″	18,3″	
376	I	20,7	18,0″	18,6″	
392	I	19,9°	18,1″	18,5″	
472	I	20,5°	17,2″	17,8″	
473	I	20,6°	18,0″	18,6″	5° 49′ 18,3″
329	II	19,4°	16,8″	17,1″	
330	II	19,5°	17,2″	17,5″	
331	II	19,4°	18,2″	18,5″	
334	II	19,0°	17,1″	17,3″	5° 49′ 17,6″

Als gemeinsames Mittel bekommen wir somit

$$\varphi_{18} = 5^\circ\,49'\,18{,}0''\,.$$

b) Berechnung der Brechungsindizes nebst Bestimmung der Dispersionskurve.

Wir wollen jetzt δ aus den Werten der Tab. 1 nach der folgenden Formel berechnen.

$$\delta = \frac{\sin\varphi_1 - \frac{\sin\varphi_n}{n}}{\frac{1}{\sin\varphi_1} - \frac{1}{n\sin\varphi_n}} \tag{1}$$

wobei φ_1 und φ_n die Winkelwerte in erster bzw. n-ter Ordnung bedeuten. Wenn wir

$$\sin\varphi_1 - \frac{\sin\varphi_n}{n} = \Delta$$

setzen, können wir die obige Formel (1) in folgender Weise schreiben

$$\delta = \frac{n^2 \cdot \Delta(\sin\varphi_1 - \Delta)}{n^2 - 1 - \frac{n^2 \cdot \Delta}{\sin\varphi_1}} \tag{2}$$

Wenn wir jetzt Δ gegen $\sin\varphi_1$ und den dritten Ausdruck im Nenner gegen die ersten vernachlässigen, wird somit

$$\delta = \frac{n^2}{n^2 - 1} \cdot \Delta \cdot \sin\varphi_1 \,. \tag{3}$$

Eine nähere Untersuchung der Formel (2) zeigt, daß die vorgenommene Approximation für δ einen relativen Fehler von

$$\frac{\Delta}{\sin\varphi_1}\left(\frac{n^2}{n^2 - 1} - 1\right)$$

nach sich zieht, was für $\delta \cdot 10^{-6}$ einen absoluten Fehler weit hinter der zweiten Dezimalstelle entspricht, also eine Genauigkeit, die die experimentellen Ergebnisse mehr als genügend befriedigt. Da Δ die Differenz zwischen zwei Ausdrücken ist, stecken die größten experimentellen Abweichungen von δ in ihr. Ich habe die größten absoluten Fehler berechnet und sie als vertikale Striche in Fig. 2 eingetragen.

In der folgenden Tab. 3 sind auch die Werte von δ/λ^2 berechnet, wobei λ in Å.-E. ausgedrückt ist. Es ist schon auf den ersten Blick einleuchtend, daß hier eine Anomalie vorliegt, die mit den Eigenfrequenzen von Ca und S des Gitters zusammenhängt. Dies geht noch deutlicher aus der Fig. 2 hervor. Sehr wichtig ist der Verlauf der Kurvenäste in der Nähe der

Asymptoten. In dieser Hinsicht stimmen die beiden Kurven 1 und 2 überraschend gut überein. Es wäre aber wünschenswert gewesen, noch mehr Punkte experimentell zu ermitteln. Dies

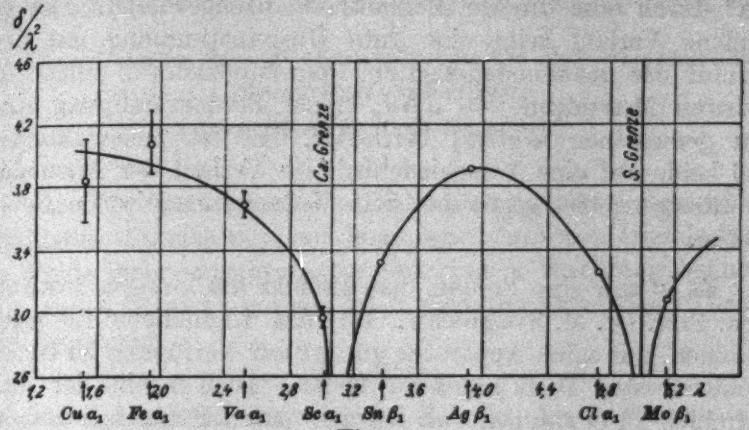


Fig. 2.

gilt natürlich besonders für das rechte Kurvenstück, das nur ex analogia gezogen werden konnte.

Tabelle 3.

Linie	n	$\log \frac{\sin \varphi_n}{n}$	$\frac{\sin \varphi_n}{n}$	$\delta \cdot 10^{-6}$	$\frac{\delta}{\lambda^2} \cdot 10^{-6}$
Cu · K α_1	1	9,0061775	0,1014326	—	—
	2	9,0058858	0,1013644	9,22	—
	4	9,0058276	0,1013509	8,84	—
	6	9,0058078	0,1013463	9,00	—
	7	9,0057937	0,1013430	9,28	3,85
Fe · K α_1	1	9,1054375	0,1274786	—	—
	2	9,1051340	0,1273897	15,10	—
	4	9,1050532	0,1273660	15,30	—
	6	9,1050292	0,1273589	15,70	4,11
Va · K α_1	1	9,2170062	0,164819	—	—
	2	9,2167297	0,164714	23,1	3,70
Sc · K α_1	1	9,3000174	0,1995340	—	—
	2	9,2997912	0,1994300	27,7	—
	4	9,2997375	0,1994060	27,3	3,00
Sn · L α_1	1	9,3480095	0,2228484	—	—
	2	9,3477605	0,2227207	37,9	3,32
Ag · L β_1	1	9,4133920	0,2590550	—	—
	2	9,4130984	0,2588800	60,4	3,92
Cl · K α_1	1	9,4930607	0,3112151	—	—
	2	9,4928088	0,3110346	74,9	3,37
Mo · L β_1	1	9,5325157	0,3408126	—	—
	2	9,5322839	0,3406308	82,6	3,10

3. Schlußbemerkung.

Durch die hier ausgeführten Messungen der Dispersion von Röntgenstrahlen bei Gips ist die Anomalie in der Funktion δ/λ^2 durch eine direkte Meßmethode nachgewiesen. Der gefundene Verlauf zeigt eine gute Übereinstimmung mit dem Verlauf der zusammengesetzten Dispersionskurve, welche die früheren Messungen von d_k/d_g (nach Berücksichtigung eines neu gemessenen Wertes) befriedigt. Es ist bemerkenswert, daß beide auf eine Verschiedenheit im Verlauf der Anomalien im Röntgengebiet gegenüber dem Verlauf im optischen Gebiet deuten.

Es ist mir eine Freude, dem Präfekt des hiesigen Instituts, Hrn. Prof. Dr. M. Siegbahn, für das freundliche Entgegenkommen, mir seine Apparatur gütigst zur Verfügung zu stellen, meinen besten Dank sagen zu dürfen. Auch möchte ich nicht verfehlen zu erwähnen, daß ich den ersten Paragraphen dieser Arbeit, welcher sich einer früheren gemeinsamen Mitteilung von uns anschließt, nach Besprechung mit Prof. Siegbahn verfaßt habe.

Auch Hrn. Fil. Kand. S. Fagerberg, Upsala, will ich für seine wertvolle Hilfe herzlich danken.

Upsala, Physik. Inst. d. Univ., Dezember 1925.

(Eingegangen 4. Februar 1926.)

5. *Das Gesetz des Tiefempfangs in der klassischen Strahlungstheorie;*
von Walter Schottky.

1. Für einen gegen die Wellenlänge kleinen elektrischen Oszillator, der sich in einem homogenen isotropen Dielektrikum im Felde einer ungeordneten elektrischen Strahlung befindet, gilt, wie M. Planck gezeigt hat[1]), nach der klassischen Theorie die Beziehung:

$$\bar{E} = \lambda^2 \mathfrak{K}_\nu. \tag{1}$$

Hierbei bedeutet $\bar{E}$ die mittlere Energie des Oszillators und $\mathfrak{K}_\nu$ die in bekannter Weise definierte Strahlungsintensität im ungeordneten Felde, pro Einheit des Frequenzintervalls ν; und zwar handelt es sich speziell um diese Strahlungsintensität für die Eigenschwingung ν_0 des Oszillators, für welche auch die Wellenlänge λ zu bilden ist.

Setzt man im thermischen Gleichgewicht die Energie des Oszillators gleich kT (k Boltzmannsche Konstante) und bestimmt dann, für verschiedene Oszillatoren mit verschiedenen Eigenschwingungen ν_0, die dazu gehörigen Werte von $\mathfrak{K}_\nu$, so gelangt man zu der Strahlungsformel

$$\mathfrak{K}_\nu = kT/\lambda^2, \tag{2}$$

also dem Rayleighschen Strahlungsgesetz, dessen eklatanter Widerspruch mit der Erfahrung Planck zum Verlassen des Gleichverteilungssatzes für den Oszillator und damit zur Entdeckung der Quantentheorie geführt hat.

2. Aus der kurze Zeit darauf von Planck gegebenen Ableitung seines „Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum“[2]) geht jedoch hervor, daß man zu dem richtigen Gesetz für die „schwarze Strahlung“ gelangt, wenn man die

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. S. 9. Gl. (34). 1900.
2) M. Planck, Ann. d. Phys. 4, S. 553. 1901; Verh. d. D. Phys. Ges. 2. S. 202 u. S. 237. 1900.

Beziehung (1) bis zu beliebig hohen Eigenfrequenzen des Resonators als richtig betrachtet und nur die Beziehung zwischen Energie und Entropie, oder, was auf dasselbe hinausläuft, zwischen Energie und Temperatur des Resonators abändert. In den späteren rein quantenmäßigen Ableitungen des Strahlungsgesetzes aus Quantenannahmen über die Wechselwirkung zwischen Strahlung und Materie tritt dieser Zusammenhang zurück; andererseits hat jedoch die weitere Forschung (spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen) gezeigt, daß der harmonische Oszillator der Eigenfrequenz ν_0 in der Tat die damals von Planck berechnete mittlere Energie

$$E = \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

besitzt und daß demnach die Beziehung (1) auch in und trotz der Quantentheorie richtig sein muß. Es wird deshalb von Interesse sein, die klassischen Grundlagen dieser Beziehung einer allgemeineren Diskussion zu unterwerfen; würde es nämlich gelingen, die allgemeinsten klassischen Voraussetzungen für die Gültigkeit dieser Relation aufzufinden, so wäre damit, wegen des Fortbestehens der Relation in der Quantentheorie, ein bindender Schluß auch auf das korrespondenzmäßige Fortbestehen dieser klassischen *Voraussetzungen* in der Quantentheorie möglich und damit vielleicht ein neuer Hinweis für die quantentheoretische Behandlung von Strahlungsproblemen gegeben. Unabhängig von diesen zur Quantentheorie hinüberleitenden Fragen hat es natürlich vom statistischen wie auch von gewissen raumakustischen und störungstechnischen Gesichtspunkten aus ein gewisses Interesse, das Verhalten eines klassischen (akustischen oder elektrischen) Strahlers im Felde einer allseitig einfallenden Strahlung von statistisch gleicher Intensität zu untersuchen.

3. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die Beziehung (1) nach der klassischen Theorie in dem gleichen Umfange gilt, wie die Voraussetzungen und Konsequenzen gewisser Reziprozitätstheoreme der klassischen Schwingungslehre. Es läßt sich unter diesen Voraussetzungen in der Tat zeigen, das Gl. (1) keineswegs auf elektrische Oszillatoren, die klein gegen die Wellenlänge sind, beschränkt ist, sondern für elektrische Ge-

bilde mit beliebig großen Strahlungsorganen (Antennen) in derselben Weise Geltung behält; ebenso aber für akustische Strahler im isotropen Schallfelde mit spektral stetig verteilter Intensität. Die zur Gültigkeit von (1) im übrigen noch notwendigen „monochromatischen" Eigenschaften des Gebildes können dabei, unabhängig von den Eigenschaften seiner Strahlungsorgane, durch Anfügung eines genügend selektiven Schwingungskreises realisiert gedacht werden. Um zu (1) zu gelangen, ist es ferner, der Natur der Sache nach, notwendig, die Aufnahme und Abgabe von Strahlungsenergie als die einzig in Frage kommende Art der Energieänderung des Gebildes anzusehen; sonst gelten allgemeinere Beziehungen, die ebenfalls abgeleitet werden.

Für den angedeuteten Zusammenhang von (1) mit klassischen Reziprozitätstheoremen, der im folgenden nachgewiesen werden soll, ergab sich der heuristische Gesichtspunkt aus dem „Tiefempfangscharakter" der Beziehung (1). Nach (1) wird nämlich bei Variation der Eigenschwingungszahl ν_0 die mittlere Schwingungsenergie $\bar{E}$ (im stationären Zustande) proportional dem Wellenlängenquadrat im Verhältnis zur auffallenden Strahlungsintensität $\mathfrak{R}_\nu$ größer. Es liegt nahe, zu vermuten, daß diese Vermehrung der mittleren Energie durch ein nach tiefen Frequenzen hin immer günstiger werdendes Verhältnis von Aufnahme- zu Ausstrahlungswirkungsgrad zustande kommt. Ein solches Verhalten ist nun aber durch das vom Verf. abgeleitete „Tiefempfangsgesetz" der Akustik[1]) und Elektrodynamik[2]) in der Tat als allgemeine Eigenschaft akustischer und elektrischer Strahler gegenüber frei auftreffenden Wellen nachgewiesen worden, und zwar eben auf Grund der allgemeinen Reziprozitätstheoreme der klassischen Schwingungstheorie in der von Sir W. Rayleigh gegebenen Formulierung.[3])

4. Die Form des Tiefempfangsgesetzes, die unseren Betrachtungen zugrunde gelegt werden kann, ist die „Empfangs-

1) Das Gesetz des Tiefempfangs in der Akustik und Elektroakustik. Ztschr. f. Phys. 36. 1926.

2) Das Ges. d. T.-E. in der drahtlosen Technik. Ztschr. f. Hochfr.-Techn. 27. 1926.

3) Sir W. Rayleigh, Theory of Sound, Bd. 1, § 109. Dtsch. von Fr. Neesen, Vieweg, Braunschw. 1879.

kraft-Formulierung", in der die unter der Wirkung einer einzelnen monochromatischen Welle an einer „Koordinate" eines Strahlers A angreifende Empfangskraft der Amplitude F_a, in ihrem Verhältnis zur Flächenintensität S_a der auftreffenden Welle ausgedrückt wird durch ein Sendeverhältnis K_e/U_e^2:

$$\frac{F_a^2}{S_a} = 16\,\lambda^2\,\frac{K_e}{U_e^2}\,; \tag{3}$$

U_e bedeutet hierbei die Geschwindigkeits- (bzw. Strom-) Amplitude, die der „Koordinate" des Strahlers bei Sendung erteilt wird; K_e ist die bei der Sendegeschwindigkeit U_e in Richtung der auftreffenden Welle (d. h. nach ihrem Ausgangspunkt *hin*) entsandte Strahlungsintensität pro Einheit des räumlichen Winkels. Gleichung (3) gilt, ihrer Ableitung nach, für Fernempfang akustischer oder elektrischer Wellen (Entfernung des Emissionszentrums groß gegen Wellenlänge und Apparatdimensionen); bei elektrischen Wellen speziell und zunächst für linear polarisierte Wellen („Quasi-Dipolwellen"). Unter K_e ist dann die in der gleichen Richtung polarisierte *Komponente* der in der betreffenden Richtung ausgestrahlten Sendewelle zu verstehen.[1])

Der Begriff der den Strahler anregenden und von ihm angeregten „Koordinate" (und der dazugehörigen „Geschwindigkeit" und „Kraft") kann so allgemein gefaßt werden, daß schließlich wohl jede überhaupt in dem Gesamtsystem auftretende endliche oder infinitesimale[2]) (generalisierte) Koordinate darunter verstanden werden könnte; um aber die Begriffe zu fixieren, denken wir bei *elektrischen* Strahlern an einen entweder das Strahlungssystem bildenden oder an das Strahlungssystem angeschlossenen linearen Stromkreis, in dem die durch eine bestimmte Stelle hindurchgehende Ladungsmenge e als Koordinate x auftritt; als „Geschwindigkeit" u fungiert dann der durch diese Stelle hindurchfließende Strom i, und als „Kraft" f die Wechsel-EMK., die in diesem linearen Stromkreis auftritt. Das gleiche gilt für elektroakustische Systeme, bei denen ein linearer elektrischer Stromkreis, etwa durch

1) Die Ableitung von Gl. (3) ist für akustische Strahler in der v. S. unter 1), für elektrische in der unter 2) zitierten Arbeit gegeben. Eine zusammenfassende Darstellung der akustischen und elektrischen T.E.-Gesetze erscheint gleichzeitig in den Berl. Ber. 1926.

2) Soll heißen: endlichen oder infinitesimalen Raumbereichen zugeordnete.

Anregung einer Membran akustische Ausstrahlungen aussendet und empfängt. Wird dagegen ein *mechanisches* System betrachtet, das mit einem akustischen (oder auch elektrischen) Strahler in Wechselwirkung steht, so werden wir als Koordinate die Schwerpunktslage einer einheitlich oszillatorisch beweglichen Masse aufzufassen haben und u und f sind dann eine wirkliche Geschwindigkeit und Kraft. Wir können ferner, entsprechend den linearen Annahmen des Reziprozitätstheorems annehmen, daß komplexe (und im allgemeinen frequenzabhängige) Scheinwiderstände $\mathfrak{W}$ (elektrischer oder mechanischer Art) angebbar sind, die für die betrachtete Koordinate den Zusammenhang zwischen Kraft- und Geschwindigkeitsamplitude für jede Frequenz wiedergeben. Das strahlende Gebilde selbst kann beliebig groß gegen die Wellenlänge sein[1]) und beliebige Richtungsselektivität besitzen.

5. Die Voraussetzungen der Gleichung (3) sind für einen Strahler A mit zugeordneter Koordinate x im isotropen Strahlungsfelde dann erfüllt und die Bedingungen zur Ableitung der Beziehung (1) sind dann gegeben, wenn wir, außer den allgemeinen Linearitätsvoraussetzungen des Reziprozitätstheorems, folgendes annehmen. Wir denken uns um irgendeinen zentralen Punkt des Apparates A eine Kugel mit so großem Radius beschrieben, daß sowohl die Wellenlänge wie alle Apparatdimensionen dagegen als klein angenommen werden können. Innerhalb dieser Kugel sei kein Emissionszentrum; von außen trete jedoch von allen Seiten in (statistisch) gleicher Weise monochromatische Strahlung ein. Dann können wir wegen der großen Entfernung der Emissionszentren alle auf A auftreffenden Wellenzüge als Quasikugel- bzw. Quasidipolwellen betrachten, deren scheinbare Ausgangspunkte B außerhalb der Kugel irgendwie, ungeordnet aber statistisch gleichmäßig, verstreut liegen; wir haben die Bedingungen des Fernempfangs und damit Gültigkeit von Gleichung (3).

Wir greifen nun ein Oberflächenelement $d\sigma$ der Kugel heraus und betrachten einen der Wellenzüge, deren scheinbarer Ausgangspunkt B innerhalb des durch $d\sigma$ auf der Voll-

---

1) Diese Annahme steht nicht im Widerspruch mit der obigen Voraussetzung des Fernempfangs.

kugel (mit dem Radius R) ausgeschnittenen räumlichen Winkels $d\,o = \frac{d\,\sigma}{R^2}$ liegt. Dann gilt Gleichung (3) u. a. für die von dieser Welle herrührende Kraftamplitude F_a im Empfangskreis. S_a, die Intensität pro Flächeneinheit der von B zugestrahlten Welle, ist unter unseren Annahmen (Fernempfang), innerhalb des Gebietes von A konstant und kann speziell für den Mittelpunkt der Kugel bestimmt gedacht werden; K_e ist von der durch den ausgeschnittenen Winkel $d\,o$ festgelegten Richtung, jedoch nicht von der Lage von B hinter $d\,\sigma$ abhängig. Dadurch wird eine Summation der Gleichung (3) über alle im Winkel $d\,o$ liegenden scheinbaren Strahlungszentren ermöglicht. Nehmen wir hierbei, wie es der Voraussetzung einer ungeordneten Strahlung entspricht, die von den verschiedenen Punkten innerhalb des Winkels $d\,o$ ausgehenden Wellenzüge als inkohärent an, so sind ebenso die entsprechenden Kraftamplituden F_a inkohärent, und wir erhalten den zeitlichen Mittelwert $\overline{f^2}(d\,o)$ der zu $d\,o$ gehörigen Kraft einfach durch Addition der halben Kraftamplitudenquadrate, die zu den Einzelwellen gehören. Wegen der Unabhängigkeit des Verhältnisses K_e/U_e^2 von der Lage der Punkte B ergibt sich also:

$$\overline{f^2}(d\,o) = 8\,\lambda^2 \frac{K_e}{U_e^2} \sum_{d\,o} S_a . \tag{4}$$

Die hier auftretende Summe $\sum_{d\,o} S_a$ wird nun im Mittel dem Winkel $d\,o$ proportional sein; wir können setzen:

$$\sum_{d\,o} S_a = K\,d\,o\,, \tag{5}$$

wobei jetzt K die der Oberflächeneinheit im Zentrum der Kugel aus dem Winkel $d\,o$ zugestrahlte Intensität bedeutet; diese Größe deckt sich mit der Planckschen spezifischen Strahlungsintensität für eine monochromatische Welle. Wir erhalten also:

$$\overline{f^2}(d\,o) = 8\,\lambda^2 \frac{K_e}{U_e^2} \cdot K_e\,d\,o\,. \tag{6}$$

Bei elektrischen Wellen tritt insofern eine kleine Komplikation auf, als das Verhältnis K_e/U_e^2 noch von der elektrischen Feldvektorrichtung der auftreffenden Welle abhängig, also nicht für alle im Winkel $d\,o$ liegenden Ausgangspunkte B, die ja Wellen mit verschiedener Polarisation entsenden können,

dasselbe ist. Wir schreiben, um das zu kennzeichnen, K_e^t statt K_e, indem wir unter t die betreffende Polarisationsrichtung verstehen. Falls jedoch zu jeder Polarisationsrichtung t in dem betrachteten Raumwinkel do viele Intensitäten K_e^t gehören, hat man in (4) für K_e^t einfach das Mittel der K_e^t über alle Polarisationsrichtungen t zu setzen; und da die Gesamtemission K_e in der betreffenden Richtung im allgemeinsten Fall zusammensetzbar sein wird aus zwei senkrecht zueinander polarisierten, in der Phase um 90° gegeneinander verschobenen Wellen, so wird das Mittel $\overline{K_e^t}$ der K_e^t gleich der Summe der Richtungsmittelwerte der K_e^t, *einzeln berechnet für diese beiden linear polarisierten Wellen sein*, also $\overline{K_e^t} = \frac{K_e^{t_0}}{2} + \frac{K_e^{t_0'}}{2}$, falls t_0 und t_0' die Hauptpolarisationsrichtungen der Welle K_e für die betreffende Strahlrichtung sind. Wegen $K_e^{t_0} + K_e^{t_0'} = K_e$ wird demnach für den Empfang elektrischer, linear polarisierter Wellen mit der Einzelintensität S_a^t und statistisch verteilter Polarisationsrichtung:

$$\overline{f^2}(do) = 8\lambda^2 \frac{\overline{K_e^t}}{U_e^2} \sum_{do} S_a^t = 8\lambda^2 \frac{K_e}{U_e^2} \cdot \sum_{do} \frac{S_a^t}{2}.$$

Führen wir hier wieder K als spezifische *Gesamt*intensität ein,

$$\sum_{do} S_a^t = K\,do,$$

so erhalten wir, an Stelle von (6), (das hiernach nur für longotudinale Wellen gilt),

$$\overline{f^2}(do) = 8\lambda^2 \frac{K_e}{U_e^2} \frac{K}{2} do. \tag{6'}$$

Strenggenommen müßte bei unseren elektrischen Überlegungen allerdings noch eine weitere Voraussetzung fallen gelassen werden, nämlich die der Inkohärenz der *von demselben Punkt B* ausgehenden polarisierten Wellen. Der allgemeinste kohärente Emissionsakt eines einzelnen monochromatischen Strahlers wird ja in der Aussendung einer *elliptisch* polarisierten Welle bestehen, deren Hauptkomponenten in bestimmten Richtungen liegen. Auf diesen Fall ist das Tiefempfangsgesetz (3) in der Tat nicht ohne weiteres anwendbar; es ist eine Verallgemeinerung nötig, welche ergibt, daß diese Beziehung noch durch einen Faktor erweitert werden muß, der von den

Hauptrichtungen und Intensitätsverhältnissen sowohl der entsandten wie der empfangenen Welle abhängt.[1]) Ich führe diese Verallgemeinerung hier nicht näher aus; für die statistische Betrachtung ergibt sich, daß bei gleicher mittlerer Häufigkeit der entgegengesetzt zirkulierenden Wellen bei der Mittelbildung nichts anderes herauskommt als bei völliger Inkohärenz der in verschiedenen Richtungen polarisierten Wellen.

Durch Integration von (6) über die ganze Vollkugel erhalten wir, da K wegen der Isotropie der Strahlung für alle Richtungen gleich ist, für das zeitliche Mittel des Quadrates der im ganzen durch das monochromatische Strahlungsfeld erzeugte Kraft f, zunächst im akustischen Fall:

$$\overline{f^2} = 8\lambda^2 \frac{\int K_e \, do}{U_e^2} \cdot K = 8\lambda^2 L_e / U_e^2 \cdot K . \tag{7}$$

L_e bedeutet hier die gesamte bei der „Geschwindigkeit" U_e von dem Strahler emittierte Leistung. Mit Einführung des durch die Beziehung $L_e = \mathfrak{W}_n / 2 \cdot U_e^2$ allgemein definierten „Nutzwiderstandes" $\mathfrak{W}_n$ (mechanischer oder elektrischer Art) geht diese Gleichung über in:

$$\overline{f^2} = 4\lambda^2 \mathfrak{W}_n K . \tag{8}$$

Dieses Gesetz können wir als eine Form des Tiefempfangsgesetzes für isotrop einfallende inkohärente Strahlung bezeichnen. Zum Vergleich sei auf die entsprechende, ebenfalls auf den zeitlichen Mittelwert des Kraftquadrates umgerechnete Gleichung hingewiesen, die für den Empfang einer (akustischen Welle) aus einer *bestimmten Richtung* gilt:

$$\overline{f_a^2} = 4\lambda^2 \mathfrak{W}_n \cdot K_a / (R^2 \Omega) , \tag{8'}$$

in der R die Entfernung des Emissionszentrums, $1/\Omega$ die Richtungskonzentration der Sendewelle des Empfangsapparates für die Richtung des Emissionszentrums bedeutet.[2])

Aus dem Vergleich mit (8) ergibt sich die an anderer Stelle[3]) hervorgehobene Tatsache, daß beim Empfang einer isotropen einfallenden inkohärenten monochromatischen Strah-

1) Vgl. den S. 559, Anm. 2 zitierten Aufsatz.
2) Ztschr. f. Phys. 36. 1926.
3) Ebendort.

lung die Richtwirkung des Empfängers keine Rolle mehr spielt; die Wirkung der isotropen Strahlung wäre genau dieselbe, wenn in (8′) Ω für alle Richtungen gleich, also $= 4\pi$ wäre.

Bei Anwendung von (8) auf elektromagnetische Strahlungsvorgänge ist nach dem früheren $K_\nu/2$ statt K_ν zu setzen.

6. In einem ungeordneten Strahlungsfelde sind in Wirklichkeit nicht monochromatische Wellen endlicher Intensität vorhanden, sondern die Intensität ist im statistischen Mittel proportional dem Frequenzintervall $d\nu$, in dem die untersuchten Wellen enthalten sind.[1]) Wir haben also, wenn wir die erhaltenen Gleichungen auf das ungeordnete Strahlungsfeld anwenden wollen, an Stelle von K einzuführen $K_\nu d\nu$; der gewonnene Kraftmittelwert bezieht sich dann auf die Kraft, die durch isotrop einfallende Strahlung dieses Frequenzintervalls hervorgerufen wird.[2]) Entsprechend der Planckschen Bezeichnungsweise zerlegen wir für jede Richtung K_ν in zwei Teile $\mathfrak{K}_\nu$ und $\mathfrak{K}_\nu'$, die den Intensitäten jeder Welle $\mathfrak{K}_\nu do d\nu$ in ihren beiden Hauptpolarisationsrichtungen entsprechen. Für die angenommene ungeordnete Strahlung ist $\mathfrak{K}_\nu = \mathfrak{K}_\nu' = K_\nu/2$. Setzen wir für die akustischen Wellen $\mathfrak{K}_\nu = K_\nu$, so können wir fortan die beiden Fälle wieder einheitlich behandeln.

Wir erhalten so aus (8)

$$\overline{f^2}(d\nu) = 4\lambda^2 \mathfrak{W}_n \mathfrak{K}_\nu d\nu . \tag{9}$$

Es handelt sich nun darum, mit Hilfe dieser Gleichung den zeitlichen Mittelwert der kinetischen Energie der unter dem Einfluß der Strahlung stehenden Koordinate zu berechnen. Für jede Teilamplitude und infolgedessen auch für den in (9) berechneten zeitlichen Mittelwert der Kraft gilt nach den gemachten Linearitätsannahmen:

$$\overline{u^2} = \overline{f^2} \cdot \frac{1}{|\mathfrak{W}|^2} .$$

---

1) M. Planck, Vorlesungen über die Theorie der Wärmestrahlung, I. Abschnitt.

2) Dieser Schluß gilt nach Planck allerdings nur für die „natürliche Strahlung", wie sie u. a. im thermischen Gleichgewicht angenommen werden muß. Er stützt sich darauf, daß man die natürliche Strahlung eines kleinen Frequenzintervalls auffassen kann als monochromatische Strahlung, die nach Amplitude und Phase langsam, aber ganz unregelmäßig, variiert, vgl. M. Planck, Ann. d. Phys. 1. S. 88ff. 1900.

Aus (9) folgt also, durch Integration über ν von 0 bis ∞, indem noch $\lambda^2 = q^2/\nu^2$ gesetzt wird, für den zeitlichen Mittelwert der Gesamtgeschwindigkeit der betrachteten Koordinate im ungeordneten elektrischen oder akustischen Strahlungsfelde:

$$\overline{u^2} = 4q^2 \int_0^\infty \frac{\mathfrak{W}_n}{|\mathfrak{W}|^2} \mathfrak{R}_\nu / \nu^2 \, d\nu \,. \tag{10}$$

Hierbei ist die Zerlegung der Strahlung $\mathfrak{R}_\nu$ in Fourierglieder nur insofern benutzt, als die bei der vorgenommenen Summation vorausgesetzte Inkohärenz der $\overline{u^2}$ für die verschiedenen Frequenzintervalle $d\nu$ an ein Vorgehen dieser Art gebunden ist.

7. Gleichung (10) gilt noch unter ganz beliebigen Voraussetzungen über die Größe und Art der die Bewegung der Koordinate bestimmenden Scheinwiderstände; unter anderem kann der Verlust- und Nutzwiderstand in einem beliebig großen Frequenzintervall von derselben Größenordnung wie der Phasenwiderstand der Koordinate sein. Um aus (10) eine Beziehung ähnlich (1) zu erhalten, in der nur die spezifische Strahlungsintensität *einer* Frequenz auftritt, müssen wir jedoch jetzt dazu übergehen, unsere Annahmen über den angeschlossenen Koordinatenkreis zu spezialisieren, und anzunehmen, daß wir es mit einem System von sehr ausgeprägter Eigenschwingung zu tun haben, bei dem, außer in einem kleinen Gebiet in der Nähe der Eigenschwingung, der Phasenwiderstand bei weitem den Wattwiderstand überwiegt. Das läßt sich, ohne irgendeine einschränkende Annahme über die Art und Größe des strahlenden Gebildes, immer dadurch erreichen, daß man den an das strahlende Gebilde angeschlossenen mechanischen oder elektrischen Kreis mit einer genügend großen Masse (oder Selbstinduktivität) belastet, der, zur Erzielung einer bestimmten Eigenschwingung ν_0, eine bestimmte Direktionskraft (Kapazität) gegenübersteht. Man erhält so für die Phasenkomponente von $\mathfrak{W}$ den Ausdruck:

$$\mathfrak{W}_{ph} = \omega L \left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right),$$

wobei L mechanisch eine Masse, elektrisch eine Selbstinduktivität und ω_0 die zu ν_0 gehörende Kreisfrequenz bedeutet.

Ferner entspricht es dem auf die Einführung des thermischen Gleichgewichtes hinzielenden Gang der Untersuchung, wenn in dem betrachteten Kreis außer dem Nutzwiderstand $\mathfrak{W}_n$ kein weiterer Wattwiderstand angenommen wird; andernfalls würde in dem System ein dauernder Energieverbrauch stattfinden, der im thermischen Gleichgewicht nur durch Wechselwirkungen anderer Art, die an diesem energieverzehrenden Element angreifen, ausgeglichen werden könnte. Soweit also das System nur unter dem Einfluß des Strahlung gedacht wird, werden wir die Wattkomponente von $\mathfrak{W}$ gleich dem Strahlungswiderstand $\mathfrak{W}_n$ zu setzen haben.

Wegen der Annahme, daß im allgemeinen $\mathfrak{W}_n \ll \mathfrak{W}_p$, ist, liefern zu dem Integral (10) nur die Frequenzen in nächster Umgebung von ν_0, wo $|\mathfrak{W}|$ ein tiefes Minimum hat, nennenswerte Beiträge. Falls $\mathfrak{K}_\nu$, wie wir annehmen wollen, innerhalb dieser nächsten Umgebung von ν_0 als konstant angesehen werden kann, können wir also $\mathfrak{W}_n \mathfrak{K}_\nu/\nu^2$ mit den Werten, die die Komponenten dieses Ausdruckes bei $\nu = \nu_0$ annehmen, herausetzen und haben nur noch das Integral

$$\int_0^\infty \frac{d\nu}{\left\{\omega L\left(1 - \frac{\omega_0^2}{\omega^2}\right)\right\}^2 + \mathfrak{W}_n^2}$$

zu integrieren, welches, mit Einführung von $x = \frac{\omega_0}{\omega}$, $\frac{d\nu}{\omega^2} = -\frac{1}{2\pi\omega_0} dx$, $\frac{\mathfrak{W}_n}{\omega_0 L} = r$, übergeht in:

$$-\frac{1}{2\pi\omega_0 L^2} \cdot \int_\infty^0 \frac{dx}{(1-x^2)^2 + r^2 x^2} = \frac{1}{2\pi\omega_0 L^2} \cdot \frac{\pi}{2r}^{1)} = \frac{1}{4L\mathfrak{W}_n}.$$

Durch Einsetzen in (10) ergibt sich also, mit $q^2/\nu^2 = \lambda^2$,

$$\overline{u^2} = \lambda^2 \mathfrak{K}_\nu \cdot \frac{1}{L}. \tag{11}$$

Führt man jetzt die mittlere kinetische Energie $\bar{E}_{kin} = \frac{1}{2} L \overline{u^2}$ ein, so erhält man schließlich:

$$\bar{E}_{kin} = \tfrac{1}{2} \lambda^2 \mathfrak{K}_\nu,$$

wobei, wie in (1), λ und $\mathfrak{K}_\nu$ für die Eigenschwingung des benutzten Resonanzkreises gelten. Da für einen Kreis mit linearen

1) Vgl. z. B. die von F. Schottky gegebene Ableitung, Ann. d. Phys. 68. S. 158. 1922.

Scheinwiderständen und einem so ausgesprochenen Resonanzcharakter, wie wir ihn hier angenommen haben, immer die mittlere kinetische Energie gleich der mittleren potentiellen Energie ist, erhalten wir schließlich, in Übereinstimmung mit (1)

$$E = \lambda^2 \mathfrak{R}_\nu$$

für hinreichend ungedämpfte mechanische oder elektrische Resonanzkreise, die mit elektrischen oder akustischen Antennen im ungeordneten Strahlungsfelde verbunden sind. Dabei ist, wie immer, der Unterschied im Auge zu behalten, daß $\mathfrak{R}_\nu$ akustisch die gesamte spezifische Strahlungsintensität der betreffenden Frequenz bedeutet, während elektrisch $\mathfrak{R}_\nu$ nur die Intensität einer der beiden senkrecht zueinander polarisierten Komponenten bedeutet.

8. Kehren wir, nachdem wir so das Tiefempfangsgesetz der klassischen Wellentheorien als allgemeine Grundlage der Planckschen Beziehung (1) kennengelernt haben, zu der schon in § 2 gemachten Feststellung zurück, daß diese Beziehung für monochromatische Oszillatoren auch „in und trotz der Quantentheorie“ richtig bleibt, so entsteht jetzt offenbar die Aufgabe, diese Plancksche Beziehung auch quantenmäßig abzuleiten und zu deuten. Es ist wohl kein Zweifel, daß das nur mit Benutzung einer dem klassischen Tiefempfangsgesetz analogen Quantenbeziehung möglich sein wird. Damit wird aber die noch weitergehende Aufgabe gestellt, das Tiefempfangsgesetz selbst quantentheoretisch zu erweitern und umzudeuten. Bei Verfolgung dieser Aufgabe sieht man sich sogleich tief in kritische Fragen der modernen Quantentheorie verstrickt; ganz andersartige Auffassungen und Methoden als die in dieser Arbeit benutzten treten in den Vordergrund. Es sollen deshalb diese Fragen hier nicht mehr irgendwie im einzelnen besprochen werden; nur einige kurze Hinweise seien erlaubt.

Es zeigt sich, daß die Einsteinsche Beziehung[1]) zwischen der Übergangswahrscheinlichkeiten a und b bei Emission und Absorption,

$$\frac{a}{b} = \text{const.}\, \nu^3 \tag{12}$$

1) Vgl. z. B. A. Einstein u. P. Ehrenfest, Ztschr. f. Phys. 20. S. 301. 1923.

das quantentheoretische Analogon zum klassischen Tiefempfangsgesetz liefert, da $b\,h\nu$ der für das Absorptionsvermögen, a der für die Emissionstätigkeit maßgebende Ausdruck ist, so daß $\frac{b\,h\nu}{a}$ prop. λ^2 wird. Da diese Beziehung diejenige ist, die in der Quantentheorie zur Berechnung von Emissionseigenschaften aus Absorptionseigenschaften benutzt wird und umgekehrt[1]), ergibt sich auch, daß sie in der Quantentheorie eine ganz entsprechende taktische Bedeutung besitzt wie die klassischen Formulierungen des Tiefempfangsgesetzes im Anwendungsbereich der Kontinuitätsphysik; man kann, mit dieser Definitionserweiterung, vielleicht sagen, daß bei allen die Strahlungsaufnahme und Aussendung betreffenden Vorgängen das Tiefempfangsgesetz die für die Anwendung am unmittelbarsten in Betracht kommende Form der Reziprozitätsbeziehungen darstellt.

Beim Aufsuchen der genaueren klassischen Analogie zu der Einsteinschen Beziehung (12) stellt sich allerdings heraus, daß für den klassischen Strahler nur eine Integralbeziehung, die die Absorption und Emission über das ganze maßgebende Frequenzbereich summiert (und dabei von der Breite dieses Bereiches unabhängig wird), zu der Einsteinschen Beziehung in Parallele gesetzt werden kann; unmittelbar erhebt sich die Frage, ob umgekehrt auch eine *spektrale Zerlegung* von (12) möglich ist, falls angenommen wird, daß auch der *Quantenstrahler nicht nur völlig scharf definierter stationärer Zustände fähig ist.* Zu einer solchen Zerlegung scheint nun, auch wenn man an der Auffassung der streng quantenhaften und gerichteten Emission und Absorption festhält, das klassische Vorbild genügend formale Hinweise zu geben, um wenigstens einen Überblick über die hier auftreffenden quantentheoretischen Aufgaben zu ermöglichen. Es stellt sich heraus, daß man, um auch für „unscharfe" Quantenzustände eine vollständige Berechnung der Absorptionseigenschaften aus den Emissionseigenschaften zu ermöglichen, außer einer streng monochromatischen Tiefempfangsbeziehung, die man wahrscheinlich aus der klassischen Theorie, in entsprechender Umdeutung auf

1) R. Ladenburg, Ztschr. f. Phys. 4. 451. 1921; E. A. Milne, Phil. Mag. 47. 209. 1924.

Übergangswahrscheinlichkeiten einfach zu übernehmen hat, für das betreffende Quantengebilde noch etwas kennen muß, was der Relation zwischen „Kraft“ und „Geschwindigkeit“ beim klassischen Gebilde entspricht, wobei in dieser Relation die Strahlungseigenschaften selbst noch eine Rolle spielen müssen. Dieselbe Aufgabe, von einer anderen Seite gesehen, stellt sich dar als Aufgabe der Bestimmung von a priori-Wahrscheinlichkeiten, die den Zuständen in der Nachbarschaft eines stationären Quantenzustandes zuzuordnen sind. Daß solche Formulierungen und Fragestellungen überhaupt einen Sinn haben können, wird durch die unter dem Eindruck der Dispersionsschwierigkeiten stehende moderne Entwicklung der Quantentheorie ja durchaus nahe gelegt; neben den grundlegenden Hinweisen von Bohr sind es Auffassungen und Lösungsversuche von Herzfeld, Ehrenfest und Tolman, Becker, Kramers und Heisenberg, Landé, und besonders die Zerstreuungstheorie von Smekal, die in diesem Zusammenhang genannt werden dürfen. Die Verfolgung der angedeuteten Gedankengänge scheint gewisse in dieser Gruppe von Arbeiten entwickelte Anschauungen zu stützen, teilweise auch zu modifizieren. Sollten sich hinreichend präzise Resultate ergeben, so hoffe ich, darüber noch berichten zu können.

Zusammenfassung.

Eine von M. Planck aufgestellte, in der Geschichte der Strahlungstheorie grundlegende Beziehung zwischen der mittleren Energie eines klassischen Dipolresonators und der Strahlungsintensität eines ihn anregenden isotropen Strahlungsfeldes weist auf eine nach tiefen Frequenzen ansteigende Bevorzugung der Absorption relativ zur Emission, proportional dem Quadrat der Wellenlänge, hin. Es wird gezeigt, daß man die Plancksche Beziehung in der Tat ohne die bisherigen einschränkenden Annahmen über die Größe und die Strahlungseigenschaften des betreffenden Strahlers, jedoch naturgemäß mit Beschränkung auf Systeme mit ausgesprochener Eigenschwingung, als allgemeine Konsequenz des Tiefempfangsgesetzes für isotrop einfallende akustische und elektrische Wellen nachweisen kann. Da die Beziehung empirisch auch

für den monochromatischen Oszillator der Quantentheorie Geltung behält, wird hierdurch die Frage nach einer quantentheoretischen Formulierung des klassischen Tiefempfangsgesetzes aufgeworfen. Es wird hierbei auf einen Einsteinschen Satz über das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in Emission und Absorption hingewiesen und es werden einige Probleme angedeutet, die sich bei weiterer Verfolgung der hier vorliegenden Analogien ergeben.

Rostock, Physikal. Institut.

(Eingegangen 24. Februar 1926.)

6. *Kurzwellige Strahlen kosmischen Ursprungs; von R. A. Millikan.*[1])

(Norman Bridge Laboratory, California Institute of Technology.
Der Akademie vorgelegt am 9. Nov. 1925.)

Bereits im Jahre 1903 bemerkten die britischen Physiker, Mc Lennan, Burton[2]), Rutherford und Cooke[3]), daß der elektrische Ladungsverlust eines Elektroskopes innerhalb einer luftdichten Metallkammer um 30 Proz. reduziert werden konnte, wenn man die Kammer in eine vollständig umgebende Metallhülle oder -kapsel mit mehrere Zentimeter dicken Wänden einschloß. Dies bedeutet, daß der Ladungsverlust des eingeschlossenen Elektroskopes nicht von schlecht isolierenden Stützen abhing, sondern vielmehr von einigen in hohem Maße durchdringenden Strahlen, ähnlich den γ-Strahlen des Radiums, die Metallwände von Zentimeterdicke durchdringen konnten und das Gas innerhalb ionisierten.

Angesichts dieser Eigentümlichkeit, verhältnismäßig dicke Metallwände in meßbarer Menge zu durchdringen, wurde die so entdeckte Strahlung die „durchdringende Strahlung" der Atmosphäre genannt. Zuerst wurde sie ganz natürlich den radioaktiven Stoffen in der Erde oder Luft zugeschrieben, und das ist wirklich der Ursprung ihres größten Teils. Aber in den Jahren 1910 und 1911 fand man, daß die Strahlung nicht so schnell mit der Höhe abnahm, wie sie es nach dieser Hypothese sollte. Den ersten bedeutenden Bericht über diesen Punkt lieferte der Schweizer Physiker Gockel[4]), der ein eingeschlossenes Elektroskop im Ballon mit sich nahm bis zu einer Höhe von 13000 Fuß (4000 m). Er berichtete, daß er die „durchdringende

1) Aus den Proceed. of the Nat. Acad. of Sciences of the U. S. Januar 1926. S. 48.

2) Mc Lennan und Burton, Physic. Rev. 16. S. 184. 1903.

3) Rutherford und Cooke, Ebenda 16. S. 183. 1903.

4) Gockel, Physikal. Ztschr. 11. S. 280. 1910.

Strahlung" in dieser Höhe ungefähr so groß fand wie an der Erdoberfläche, trotz der Tatsache, daß gemäß Eves[1]) Berechnung sie auf ihren halben Erdoberflächenwert hätte fallen sollen beim Aufsteigen um 250 Fuß (75 m).

In den Jahren 1911, 1912, 1913 und 1914 wiederholten zwei Physiker, der Schweizer Hess[2]) und der Deutsche Kolhörster[3]), die Ballonmessungen Gockels. (Kolhörster stieg auf bis zu 5,6 Meilen oder 9 km.) Die beiden berichteten, daß die Strahlung in der ersten Meile ein wenig abnahm und dann wieder zunahm, bis sie, nach Kolhörsters Messungen, in 9 km Höhe einen achtmal so großen Wert wie an der Erdoberfläche erreichte. Das schien anzuzeigen, daß die durchdringenden Strahlen von außerhalb der Erde kamen und daher einer Art kosmischen Ursprungs waren. Wenn man auf dieser Grundlage rechnete[4]), so mußten die Strahlen einen Absorptionskoeffizienten von 0,57 pro Meter Wasser haben, wenn sie mit den Angaben von Hess und Kolhörster im Einklang stehen sollten. An der Grenze unsrer Atmosphäre mußten sie innerhalb eines geschlossenen Gefäßes eine ionisierende Kraft haben von mindestens 500 Ionen pro ccm und Sek., anstatt der 10 oder 12 Ionen, die man in gewöhnlichen Elektroskopen an der Erdoberfläche findet. Der Krieg setzte weiteren Studien dieser Art ein Ziel in der ganzen Welt; aber sobald wir nach dem Krieg die geeigneten Instrumente in dem neueingerichteten Norman Bridge Physikalischen Laboratorium bauen lassen konnten, gingen J. S. Bowen und ich nach Kelly Field bei San Antonio in Texas. Im Frühjahr 1922 gelang es uns, 4 kleine Registrierelektroskope in Pilotballons beinahe auf die doppelte Höhe, als man sie bisher erreicht hatte, aufsteigen zu lassen. Der höchste Flug erreichte eine Höhe von knapp 10 Meilen oder 15,5 km.

Diese Instrumente waren bemerkenswerterweise aus Stahl gebaut, von 300 ccm Inhalt und für einen Druck von 150 lbs oder 68 kg. Jedes war mit Registrierbarometer, -thermometer

---

1) Eve, Phil. Mag. 21. S. 26. 1911.

2) F. V. Hess, Physikal. Ztschr. 12. S. 998. 1911 u. 13. S. 1084. 1912.

3) Kolhörster, Ebenda 14. S. 1153. 1913 und Dtsch. Phys. Ges. 16. S. 719. 1914.

4) E. v. Schweidler, Elster und Geitel-Festschrift S. 415. 1915.

und -elektroskop, außerdem noch mit mehreren Sätzen beweglicher photographischer Films und dem notwendigen Antriebsmechanismus versehen; dennoch betrug das Gesamtgewicht nur 190 g oder ungefähr 7 Unzen. Die Steighöhen wurden nicht nur durch das jetzt wohlbegründete Ballonaufsteiggesetz bestimmt, sondern auch durch direkte Beobachtungen mit zwei Theodoliten. Mit dem besonderen Auftrag, diese für uns zu machen, hatte Major Wm. R. Blair vom U. S. Signal Corps uns gütigst Leutnant Mc Neil nach Kelly Field gesandt.

Vorausgesetzt, daß die früher berichteten Ergebnisse richtig waren, hofften wir, mit diesen Versuchen sehr große Entladungsbeträge zu finden; denn unsere Apparate stiegen in solche Höhen, daß sie 88 Proz. der Atmosphäre unter sich ließen, und nur 12 Proz. übrig blieben, um durch ihre Absorption die Intensität der von außen kommenden hypothetischen Strahlen zu verringern. Mit anderen Worten, unsere Elektroskope würden Strahlungen ausgesetzt worden sein, an Intensität denen nahekommend, die an der Grenze unserer Atmosphäre vorhanden sind. *In Wirklichkeit fanden wir durchaus nichts den berechneten Entladungsbeträgen entsprechendes.* Unsere Versuche stimmten insofern mit denen der europäischen Beobachter überein, als unsere Elektroskope in großen Höhen einen etwas stärkeren Entladungsbetrag zeigten als auf der Erdoberfläche, aber gleichzeitig bewiesen sie endgültig, daß es *keine Strahlung von den vermuteten Eigenschaften gab, weil unsere beobachteten Entladungsmengen nicht mehr als ein Viertel der berechneten Beträge ausmachten.*

Da die Herkunft der „durchdringenden Strahlung" noch immer ungewiß war, gingen Dr. Russel Otis und ich im Sommer 1923 auf den Gipfel des Pike's Peak, um Absorptionsexperimente über diese Strahlung anzustellen auf der größten Höhe, auf die wir große Mengen Absorptionsmaterial tragen konnten. Denn falls die Strahlen nicht kosmischen Ursprungs waren, so brauchten sie nicht stärker durchdringend zu sein, als die γ-Strahlen radioaktiver Stoffe. Wenn sie aber aus dem Kosmos stammten, dann, so hatten die Pilotballonversuche von Bowen und mir gezeigt, mußten sie sehr viel härter (durchdringender) sein, als man sie je vermutet hatte. Man braucht also Absorptionsversuche, um die wahre Natur dieser Strahlen zu bestimmen.

Wir schleppten 300 lbs (136 kg) Blei und einen Würfel von 6 Fuß Kantenlänge voll Wasser auf den Gipfel und erhielten als Reinergebnis dieser Absorptionsversuche den endgültigen Beweis, daß die auf dem Gipfel des Pike's Peak gefundenen Strahlen vorwiegend von der Härte gewöhnlicher γ-Strahlen und weiter, daß sie zum großen Teil, wenn nicht vollständig, örtlicher Herkunft waren; denn örtliche Verhältnisse, wie ein heftiger Schneesturm und Blizzard, die wir dort erlebten, veränderten die Strahlungsintensität innerhalb einer 4,8 cm dicken Bleihülle fast ebenso sehr wie außerhalb. Um diese Zeit nach der kurzen Veröffentlichung unserer Kelly-Field-Zahlen, hatte Kolhörster als Ergebnis neuer sich daran anschließender Versuche in Spalten und Höhlen alpiner Gletscher, seine abgeschätzten Absorptionskoeffizienten[1]) von 0,57 auf 0,25 herabgesetzt. Diese Änderung betrachtet er als innerhalb der Versuchsfehlergrenzen liegend, aber doch als eine Änderung, die die angenommenen Strahlen so hart machte, daß sie nicht länger mit unseren Pilotballonbeobachtungen unvereinbar waren. Wir fanden aber, daß unsere Pike's Peak-Beobachtungen sich noch nicht mit seinen jetzt (1923) vermuteten Kennzeichen kosmischen Ursprungs vereinigen ließen, nämlich Strahlen, die zwei Ionen pro ccm und Sek. an der Erdoberfläche erzeugen, und die einen Koeffizienten von 0,25 pro Meter Wasser haben. Denn wenn man von der Höhe von Pasadena zu der des Pike's Peaks ging, stieg die Zahl der mit dem unabgeschirmten Elektroskop beobachteten Ionen von 11,6 auf 22,2, das ist eine Zunahme von 10,6 Ionen, während die Zahl der durch einen 4,8 cm dicken Bleischirm beobachteten Ionen nur von 9,37 auf 11,6 anwuchs, das sind nur 2,23 Ionen. Aber eine Strahlung mit den oben angenommenen Kennzeichen würde aus sich heraus innerhalb unserer Bleihülle eine Zunahme von 3,34 Ionen hervorgerufen haben, selbst wenn nichts von der großen Strahlungszunahme, die sich bei den schirmlosen Beobachtungen zeigte, durch die Bleihülle gelangte — eine Annahme, die unserer Meinung nach im Widerspruch zu den Tatsachen stand. Mit einem Wort, *unsere Pike's Peak-Beobachtungen zeigten, daß, falls überhaupt Strahlen kosmischen Ursprungs vorhanden waren,*

1) W. Kolhörster, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. S. 366. 1923.

sie andere Eigenschaften haben mußten, als alle bis jetzt vermuteten; ferner zeigten sie in höchst interessanter Weise, daß es eine sehr reichliche weiche Strahlung unbekannter Herkunft auf der Höhe des Pike's Peak gab.

Demgemäß planten Mr. Harvey Cameron und ich einige neue Versuche für den Sommer 1925, die den Zweck hatten:

1. Endgültig die Frage zu entscheiden, ob es eine geringe, sehr durchdringende Strahlung kosmischen Ursprungs gab oder nicht — eine so harte Strahlung, daß sie nicht von solchen Absorptionsschirmen beeinflußt wurde, wie wir sie nach Pike's Peak genommen hatten und daher mit Hilfe von solchen nicht beobachtet werden konnte, — und

2. Licht zu werfen auf die Ursache der Veränderung mit der Höhe der Strahlung von γ-Strahlenhärte, von der unsere Absorptionsversuche auf Pike's Peak zeigten, daß sie mehr als zweimal so stark waren als in Pasadena.

Das einzig mögliche absorbierende Material, das man in den ungeheuren nötigen Mengen von homogener und nicht radioaktiver Beschaffenheit erhalten konnte, war das Wasser sehr tiefer Schmelzwasserseen — Schmelzwasser, weil die Ergebnisse aus Unterwasserexperimenten, die wir früher bei Pasadena angestellt hatten, wertlos geworden waren durch unsere Entdeckung, daß das Wasser merklich radioaktiv war. Unserer Meinung nach war es sehr ungewiß, inwieweit diese Ursache die europäischen Beobachtungen in und auf Gletschern beeinflußt haben könnte. Weiter hatten unsere Pike's Peak-Versuche dargetan: wenn einige von den durchdringenden Strahlen *kosmischen Ursprungs* waren, mußte die von ihnen herrührende Ionisation in unserm Elektroskop in Seehöhe viel geringer sein als zwei Ionen, wie oben angenommen, außer den 11,6 beobachteten (der Versuchsfehler betrug etwa $^1/_2$ Ion). Keine entscheidenden Beweise konnten daher möglicherweise geliefert werden, ehe wir nicht sehr tiefe, nicht radioaktive Seen finden konnten in sehr großen Höhen, wo kosmische Strahlen, wenn sie existierten, zwei- oder dreimal so stark ionisieren mußten, wie man in Seehöhe erwartete. Wir brauchten wenigstens drei durch kosmische Strahlen verursachte Ionen, um Veränderungen mit Absorptionsmaterial vorzunehmen, wenn wir einen unzweideutigen Beweis erbringen wollten.

Für die ersten Versuche wählten wir den Muir Lake (11800 Fuß oder 3600 m hoch), unmittelbar am Abhange des Mount Whitney, des höchsten Gipfels der Vereinigten Staaten, einen schönen Schmelzwassersee einige hundert Fuß tief und etwa 2000 Fuß (600 m) im Durchmesser. Hier arbeiteten wir während der letzten 10 Tage im August und senkten unsere Elektroskope in verschiedene Tiefen bis zu 67 Fuß (20,5 m) hinab. *Unsere Versuche ließen völlig unzweideutig eine Strahlung von so außerordentlicher Durchdringungskraft erkennen, daß die Elektroskopablesungen noch eine Abnahme zeigten bis in eine Tiefe von 50 Fuß oder 15 m unter der Oberfläche.* Die Atmosphäre über dem See entsprach in Absorptionskraft 23 Fuß (7 m) Wasser. Wenn also Strahlen von außerhalb der Atmosphäre herkamen, hatten wir es hier mit so durchdringenden Strahlen zu tun, daß sie 50 + 23 = 73 Fuß (22 m) Wasser zu durchdringen vermochten, bzw. 6 Fuß (1,83 m) Blei ehe sie vollständig absorbiert wurden. Die härtesten X-Strahlen, die wir in unseren Krankenhäusern verwenden, können nicht einen halben Zoll Blei durchdringen. Hier handelt es sich um Strahlen mindestens 100mal durchdringender als diese. Sie besaßen einen Absorptionskoeffizienten von nur $^1/_{25}$, anstatt „ungefähr $^1/_{10}$ von dem der härtesten bekannten γ-Strahlen".[1])

Wie eindeutig der experimentelle Beweis war, läßt sich aus der Tatsache ersehen, daß mit Hilfe eines neuen Elektroskopes von hoher Empfindlichkeit die Zahl der Ionen pro ccm und Sek., wenn man von der Oberfläche des Muir Lake in eine Tiefe von 50 Fuß oder 15 m ging, von 13,9 auf 3,8 sank, eine Abnahme auf ungefähr $^1/_4$ des Wertes. Die größte Abnahme unter einem Oberflächenwert, die Kolhörster beim Einsenken von Elektroskopen in Wasser fand, betrug 2,1 Ionen, oder eine Abnahme auf etwa 20 Proz., so daß wir hier eine ganz neue Präzisionsmessung und einen ganz eindeutigen Beweis erhalten haben.

Um einen endgültigen Beweis zu erbringen, inwieweit diese sehr harten Strahlen kosmischen Ursprungs waren, die vollständig von außen hereinkommen und die Atmosphäre rein als absorbierende Schicht benützen, gingen wir dann an einen

1) W. Kolhörster, Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss. S. 866. 1923.

anderen sehr tiefen Schmelzwassersee, den Lake Arrowhead in den San Bernardino Bergen, 300 Meilen (etwa 500 km) weiter südlich und 6700 Fuß (2 km) niedriger. Dort stellte die Arrowhead Development Company gütigst uns all ihre Bequemlichkeiten zur Verfügung. Die Atmosphäre zwischen den beiden Höhen besitzt eine absorbierende Kraft äquivalent ungefähr 6 Fuß (1,83 m) Wasser. *Innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler entsprach jede Ablesung im Arrowhead Lake einer 6 Fuß tieferen Ablesung im Muir Lake und zeigte so, daß die Strahlen wirklich endgültig von oben kommen, und daß ihr Ursprung vollständig außerhalb der Atmosphärenschicht zwischen den beiden Seehöhen liegt.*

Eine Analyse unserer Absorptionskurven zeigt, daß die Strahlen nicht homogen sind, sondern härter werden, wenn sie die Atmosphäre durchqueren, ebenso wie X-Strahlen härter werden, wenn sie durch einen Bleischirm gefiltert werden. Unsere härtesten beobachteten Strahlen haben einen Absorptionskoeffizienten von 0,18 pro Meter Wasser und die weichsten, die bis zum Muir Lake herunter gelangen, einen Koeffizienten von 0,3 pro Meter. Die Pilotballonversuche von Bowen und mir zeigen die Unwahrscheinlichkeit, daß sie sehr viel weicher an der Grenze der Atmosphäre sein werden, da wir sonst größere Ablesungen bei unserem sehr hohen Flug erreicht haben würden.

Tag und Nacht fortgesetzte Beobachtungen an vier aufeinanderfolgenden Tagen auf dem Pike's Peak in einer Höhe von 14100 Fuß (4300 m) und an zwei aufeinander folgenden Tagen auf dem Mount Whitney in einer Höhe von 13500 Fuß (4100 m) zeigen keine bevorzugte Richtung am Himmel, aus der die Strahlen kommen. *Innerhalb der Grenzen unserer Meßfehler, schießen diese Strahlen durch den Raum gleichmäßig nach allen Richtungen.*

Wenn die Absorptionskoeffizienten auf Wellenlänge umgerechnet werden nach einer wahrscheinlichen, obwohl noch nicht ganz sicheren Formel[1]), dann haben unsere härtesten beobachteten Strahlen eine Wellenlänge von 0,00038 Å, und die mit größerer Wellenlänge erreichen fast den doppelten Wert,

1) N. Ahmad, Proc. Roy. Soc. A 109. S. 206. 1925.

d. h., *wir finden ein Spektrum, etwa eine Oktave breit, in einem Frequenzgebiet fast 2000mal höher als ein X-Strahl im Mittel (1 Å) hat, d. h., sie liegen so weit oberhalb der X-Strahlen, wie die X-Strahlen oberhalb der Lichtstrahlen.* Die so berechnete kürzeste Wellenlänge entspricht einer 10000000mal höheren Frequenz als der des sichtbaren Lichtes.

Wenn diese außerordentlich kurzwelligen Strahlen die Erde treffen, müßten sie, in Übereinstimmung mit dem jetzt feststehenden Comptoneffekt, *teilweise in weiche Strahlen transformiert werden, von eben annähernd der Härte der weichen Strahlen, die wir tatsächlich auf Pike's Peak und Mount Whitney beobachtet hatten.* Die Ursache, daß diese weichen Strahlen reichlicher auf den Berggipfeln waren als bei Pasadena, würde dann einfach in der Tatsache zu suchen sein, daß es etwa dreimal so viel harte Strahlen auf den obersten Gipfeln gibt, die transformiert werden, wie in der Höhe von Pasadena. Dies scheint die Lösung unseres zweiten Sommerproblems zu sein.

Wir können einige schön verknüpfbare Folgerungen allgemeiner Art in bezug auf das Entstehen dieser sehr durchdringenden und sehr kurzwelligen Strahlen ziehen; die durchdringendsten Strahlen, über die wir in dieser Beziehung bis jetzt etwas erfahren haben, die γ-Strahlen von Radium und Thorium, werden nur durch Kernveränderungen innerhalb der Atome erzeugt. Mit anderen Worten, sie werden durch die Umwandlung eines Atoms in ein anderes hervorgerufen *oder durch die Schaffung eines neuen Atomtyps.* Man kann also kaum sich der Schlußfolgerung entziehen, daß diese noch durchdringenderen Strahlen, die wir hier untersucht haben, in gleicher Weise durch Kernveränderungen irgendwelcher Art entstehen. Aber diese Veränderungen müssen außerordentlich viel energiereicher sein als jene, die bei radioaktiven Umwandlungen stattfinden, von denen wir etwas wissen. Denn nach unserem heutigen Wissen ist die Frequenz eines ausgesandten Strahles der Energie des erzeugenden subatomaren Vorganges proportional. *Wir können uns also kaum der Folgerung entziehen, daß Kernveränderungen überall im Raum vorkommen und Signale dieser Umbildungen uns durch diese kurzwelligen Strahlen gegeben werden — Kernveränderungen mit etwa 50mal soviel Energie als der bei den radioaktiven Prozessen beobachteten.*

Die Energie der Kernveränderung, die der Bildung des Heliums aus Wasserstoff entspricht, ist bekannt, und aus ihr haben wir die entsprechende Frequenz berechnet und gefunden, daß sie ziemlich genau den kurzwelligsten Strahlen entspricht, die wir in diesem Sommer beobachtet haben. *Die berechneten Frequenzen dieser kosmischen Strahlen stimmen auch gut überein mit der Energie bei dem bloßen Einfangen eines Elektrons durch einen positiven Kern.* So verläßt der schnellste vom Thorium ausgesandte β-Strahl sein Mutteratom mit einer Geschwindigkeit äquivalent der Energie, die ein Elektron bekommt, wenn es eine Potentialdifferenz von 7540000 Volt[1]) durchläuft. Damit dieses Elektron aus dem Mutteratom herausgelangen konnte, mußte es die Anziehungskraft des positiven Kerns überwinden, und dabei gewann es eine potentielle Energie, dem Fall durch eine Potentialdifferenz von 4400000 Volt[2]) äquivalent. Wenn das gleiche Elektron seinen Weg umgekehrt durchlaufen hätte und in den Kern gestürzt wäre, würde es dabei einen Strahl von 12000000 Volt (7540000 + 4400000) erzeugt haben. Die kosmischen Strahlen, mit denen wir Versuche angestellt haben, besitzen Frequenzen, die sich 12—30 Millionen-Volt-Strahlen äquivalent machen. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß das Einfangen eines Elektrons durch den Kern eines leichten Atoms eine größere Energie in sich schließt, als sein Einfangen durch ein schweres, so daß solche Einfangprozesse, wie hier besprochen, vielleicht die glaubwürdigste Hypothese über die Herkunft dieser Strahlen bilden.

Kann man sich ein solches Phänomen vorstellen, das sich über den ganzen Raum erstreckt? Die Schwierigkeit ist nicht so unüberwindlich, im Hinblick auf die Durchsichtigkeit selbst großer Schichten Materie für diese harten Strahlen, auch in Übereinstimmung mit Hubbells neuem Befund[3]) im Mount-Wilson-Observatorium, daß einige der Spiralnebel mindestens eine Million Lichtjahre entfernt sind. Die Zentren, in denen diese Kernumbildungen stattfinden, brauchten dann nur in

1) Report of Committee on X-Rays and Radioactivity of National Research Council. S. 92. 1925.

2) Report of Committee on X-Rays and Radioactivity of National Research Council. S. 68. 1925.

3) Hubbell, Pop. Astron. 33. S. 252—55. 1925.

außerordentlich weit verstreuten Zwischenräumen vorzukommen, um die Intensität der am Muir Lake beobachteten Strahlung zu erzeugen.

Die einzige, von den oben erwähnten abweichende Hypothese, daß nämlich kurzwellige Strahlen den Raum in allen Richtungen durchkreuzen, könnte scheinbar die sein anzunehmen, daß die beobachteten Strahlen in den oberen Schichten der Atmosphäre durch Elektronen erzeugt werden, die in allen Richtungen den Raum praktisch mit Lichtgeschwindigkeit durcheilen. Diese Hypothese könnte bei der Erklärung der geheimnisvollen Tatsache von der Erhaltung der negativen Erdladung helfen, aber sie begegnet, denke ich, unüberwindlichen Hindernissen, wenn man die Veränderung der Ionisation in geschlossenen Gefäßen mit der Höhe quantitativ erklären will. Auf jeden Fall ist diese Hypothese in ihrer wichtigsten Beziehung der einen oben dargestellten sehr ähnlich; denn auch sie erfüllt den Raum mit Strahlen von der einen oder anderen Art, die mit Lichtgeschwindigkeit ihn in allen Richtungen durchsetzen. Einer Auffassung wie dieser, scheinen wir uns jetzt nicht entziehen zu können. Und doch ist es eine Auffassung, die der Einbildungskraft einen fast zu mächtigen Anreiz bietet. Professor Mac Millan[1]) in Chicago neigt dazu, hierin einen Beweis sehen zu wollen für die Kondensation von Licht und Wärme, die aus irgendeinem Teile des Raumes durch die Sonne und die Sterne in den Raum gestrahlt wird, zu Materie, eine im ganzen erlaubte Spekulation.

Zum Unglück werden sicherlich die Psychologen alle Arten von Telepathie mit Hilfe dieser kosmischen Strahlen erklären. Aber sei dem wie ihm wolle, die einfachen experimentellen Tatsachen, wie sie in der vorhergehenden Arbeit gezeigt werden, sind folgende:

1. Diese außerordentlich durchdringenden Strahlen sind tatsächlich vorhanden.

2. Ihr Massenabsorptionskoeffizient ist ungefähr 0,18 pro Meter Wasser.

3. Sie sind nicht homogen, sondern erstrecken sich über

---

1) Mac Millan, Science 62. S. 122. 1925.

ein Spektralgebiet weit oberhalb der X-Strahlen-Frequenzen — wahrscheinlich 1000mal höher als die Frequenzen der mittleren X-Strahlen.

4. Diese harten Strahlen bedingen, wenn sie Materie treffen, weichere Strahlen von etwa der Härte, die durch die Theorie des Comptoneffekts vorausgesetzt werden.

5. Diese Strahlen kommen auf die Erde mit gleicher Intensität bei Tag und Nacht und zu allen Tages- oder Nachtstunden, und praktisch mit der gleichen Intensität in allen Richtungen.

Mr. J. S. Bowen, Dr. Russel Otis, Mr. G. Harvey Cameron und ich, die wir alle an dieser Erforschung teilgenommen und unschätzbare Hilfe erhalten haben von dem Instrumentenerbauer, Mr. Julius Pearson, werden nähere Einzelheiten über diese Arbeit andererorts veröffentlichen.

(Eingegangen 10. März 1926.)

7. *Erwiderung an Hrn. C. Ramsauer; von Teodor Schlomka.*

1. Die einfachste Annahme zur Erklärung der merkwürdigen Gedankengänge, die Hrn. Ramsauer[1]) zur Einführung des atomneutralen Zustandes und zur Wiederholung des Faradayschen Käfigversuches veranlaßt haben, war die, daß Hr. R. bisher fälschlicherweise die Erde für einen relativen Bezugskörper für die Ladung gehalten habe. Diesen Vorwurf weist Hr. R. zurück.[2]) Damit ist meines Erachtens jede Möglichkeit zu einem Verständnis seiner diesbezüglichen Überlegungen genommen. Hr. R. behauptet dann also tatsächlich allen Ernstes, es sei bei den Versuchen von Faraday und Cavendish zunächst noch nicht gesagt, ob die bewiesene Neutralität des Leiterinnern eigentlich Neutralität des Potentials oder Neutralität der Ladung sei. Ich überlasse es dem Urteil des Lesers, zu entscheiden, ob dieser wohl einzig dastehenden Behauptung ein Sinn zukommt.

2. Es ist eine Tatsache, daß die Peltier-Dellmannsche Methode *im Prinzip* mit Hrn. R.s Verfahren übereinstimmt; das von Thomson angegebene Verfahren *nähert sich* diesem schon ziemlich. Fast *identisch* ist aber Hrn. R.s Methode mit der von Wilson und Lutz; der Unterschied besteht hier nur in der Größe der benutzten Apparaturen. Der Wilson-Lutzsche Apparat hat jedoch den Vorteil der praktischen Brauchbarkeit; auf die R.sche Methode kann man aber wohl die von Hrn. R. selber zitierten Worte Thomsons anwenden: „sie ist offenbar in der Anwendung sehr unvorteilhaft."

3. Auch in den andern Punkten[3]) können mich Hrn. R.s

1) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 75. S. 449—458. 1924.

2) C. Ramsauer, Ann. d. Phys. 79. S. 89—93. 1926.

3) Zu den persönlichen Auslassungen Hrn. R.s bemerke ich, daß ich zur Vermeidung einer längeren Polemik zunächst auf eine Veröffentlichung meiner Einwände glaubte verzichten zu sollen. Erst das

Ausführungen nicht überzeugen. Ich halte *sämtliche* Punkte meiner Bemerkungen[1]) aufrecht und überlasse die Entscheidung über Wert und Richtigkeit derselben getrost dem Urteil der Fachgenossen.

Halle a. S., den 4. März 1926.

---

ausdrückliche Ersuchen einiger Fachgenossen, den merkwürdigen Gedankengängen Hrn. R.s auf jeden Fall entgegenzutreten, hat mich zu einer Veröffentlichung derselben veranlaßt. Die von anderer Seite Hrn. R. zugegangene Kritik und meine ihm zugesandten vier ausführlichen Schreiben haben Hrn. R. nicht bewegen können, seine Arbeit zurückzuziehen oder selber eine diesbezügliche Berichtigung zu veröffentlichen. Bei dieser Sachlage dürfte ein näheres Eingehen auf den *vollkommen ergebnislos verlaufenen* Schriftwechsel wohl kaum von irgendwelchem sachlichen Interesse sein. Der Inhalt meiner Bemerkungen ist jedenfalls durch Hrn. R.s Gegenbemerkungen *in keiner Weise beeinflußt.*

1) T. Schlomka, Ann. d. Phys. 78. S. 204—208. 1925.

(Eingegangen 6. März 1926.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

1926. № 7.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Die bei der Anregung einiger Verbindungen des Stickstoffes auftretenden Spektren;*

von H. O. Kneser.

(Teil I der Münchener Dissertation.)

(Hierzu Tafel VIII und IX.)

Die Vorgänge beim Durchgang von elektrischen Strömen durch verdünnte Gase sind so komplizierter Natur, daß sie bis heute noch nicht völlig geklärt sind, obwohl sich viele Experimentatoren mit ihnen befaßt haben. Während die rein elektrischen Erscheinungen verhältnismäßig gut erforscht sind, stößt die Frage nach Wesen und Zustand der Träger der Entladung, zu deren Beantwortung vornehmlich spektroskopische Methoden herangezogen werden müssen, hauptsächlich aus folgenden Gründen auf Schwierigkeiten:

1. Es ist nur in wenigen Fällen mit Sicherheit bekannt, welches Molekül oder Atom dieses oder jenes Spektrum emittiert.

2. Die Intensität einer Strahlung gestattet nur bedingte Schlüsse auf die Anzahl ihrer Träger.[1])

3. Im Geißlerrohr sind die Moleküle und Atome der verschiedensten Anregungs- und Ionisierungszustände fähig; außerdem können chemische Verbindungen entstehen oder zerstört werden. Vom Zustand, in dem sich das Molekül oder Atom befindet, hängt die Art des emittierten Spektrums ab; man beobachtet daher eine Überlagerung mehrerer verschiedenartiger Spektren, die nicht ohne weiteres unterschieden werden können.

1) Die Intensitätsverhältnisse der Spektren von Gasgemischen sind in Abhängigkeit von der prozentualen Zusammensetzung und von der Stromstärke ausführlich untersucht von E. Waetzmann. (Ann. d. Phys. 14. S. 772. 1904); vgl. auch J. Franck und G. Hertz, Verhdlgen. d. Dtsch. Phys. Ges. 18. S. 220. 1916.

Diese letzte Schwierigkeit läßt sich nun bis zu einem gewissen Grade dadurch überwinden, daß man das zu untersuchende Gas durch das Entladungsrohr hindurchströmen läßt, so daß die nacheinander entstehenden Molekülverbindungen bzw. Zerfallsprodukte an verschiedenen Stellen des Rohres auftreten. Beobachtet man also die positive Lichtsäule, die bei ruhendem Gase überall das gleiche Spektrum zeigt, so wird man im strömenden Gase nicht überall das gleiche Spektrum erhalten und kann aus der Art des auftretenden Spektrums Schlüsse ziehen auf die Veränderungen, die die Moleküle oder Atome erleiden. Natürlich sind derartige Veränderungen nur dann der Beobachtung zugänglich, wenn sie der ersten Anregung in einem Zeitabstande folgen, der kleiner als der Quotient $\frac{\text{Länge des Rohres}}{\text{Gasströmgeschwindigkeit}}$ aber von gleicher Größenordnung ist.

Die Strömungsmethode ist von Zenneck und Strasser[1]) auf NO_2 angewandt worden, mit dem Ergebnis, daß NO_2 im Geißlerrohr in N und O zerlegt wird, und zwar nicht direkt, sondern anscheinend auf dem Umwege über N_2O_3 und NO. Später hat Duffieux[2]) die gleichen Erscheinungen beschrieben. In der vorliegenden Arbeit sind die Gase N_2, NO_2, NO, N_2O und NH_3 nach dieser Methode untersucht.

Nach zahlreichen Vorversuchen mit verschiedenen Entladungsrohren ergab sich die nachstehend skizzierte Anordnung als die geeignetste:

Die stark gezeichneten Teile des Rohres bestanden aus durchsichtigem Quarzglas; der zylindrische Mittelteil war 0,4 cm weit und (von *A* bis *B* gemessen) 120 cm lang. Als Elektroden dienten 4 mm starke Aluminiumdrähte, die bei *C* und *D* mit weißem Siegellack in Glasstutzen eingekittet waren; ebenso waren diese und die Gaszu- und -ableitungsrohre mit dem Quarzrohr verbunden, während die anderen Teile der Apparatur verblasen waren. Die Kittungen in der Nähe der Elektroden wurden mit Wasser gekühlt. Das Gas wurde durch die auswechselbare Kapillare *E* zugeführt. Ihre Länge und

1) J. Zenneck und B. Strasser, Phys. Ztschr. 12. S. 1201. 1911.
2) M. Duffieux, C. R. 178. S. 1966. 1924.

Weite, sowie der Druck in der Gasentwicklungsapparatur bestimmen die Strömgeschwindigkeit. Beim Arbeiten mit Gasen, die mit Quecksilber reagieren, wurde das Steigrohr *F* entfernt und die Manometer *G* und *H* durch Hähne abgeschlossen. Als Stromquelle diente ein großes Induktorium mit rotierendem Unterbrecher oder eine 60 plattige Influenzmaschine; Unterschiede zwischen Gleich- und Wechselstrombetrieb ergaben sich nicht. Es wurde stets nur im zylindrischen Mittelteil des Quarzrohres beobachtet, der von der positiven Lichtsäule erfüllt war.

Für die Darstellung der untersuchten Gase bewährten sich die von Moser[1]) angegebenen Methoden; wenn möglich,

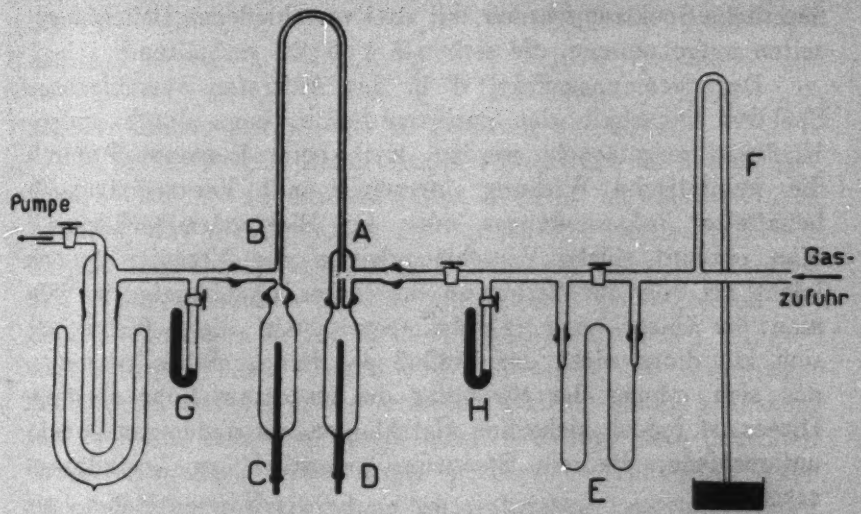


Fig. 1.

wurden die Gase im Kältebad kondensiert und dann erst in das Entladungsrohr hineinverdampft. Der Stickstoff war durch Erhitzen von Natriumnitrit hergestellt, eine Methode, bei der spektroskopisch nachweisbare Verunreinigungen nicht auftreten.

Zur Aufnahme des sichtbaren Teiles des Spektrums diente ein kleiner, lichtstarker Glasprismenspektrograph von Steinheil mit einer mittleren Dispersion von 30 Å.-E./mm, der von $\lambda = 4000$ A.-E. bis $\lambda = 6000$ Å.-E. scharf zeichnet, und orthochromatische Hauff-Extra-Rapidplatten, die noch im Ge-

1) L. Moser, Reindarstellung von Gasen, Stuttgart 1920.

biete der Na-*D*-Linien von ausreichender Empfindlichkeit sind. Für den ultravioletten Teil benützte ich einen Steinheilschen Quarzspektrographen[1]) mit einem 60°-Prisma und Hauff-Ultra-Spezialplatten. Beide Spektrographen waren auf einem Drehtisch derart aufgestellt, daß ihre optischen Achsen in der durch die Punkte *A* und *B* des Rohres (Fig. 1) gelegten Horizontalebene verliefen. Durch eine Schwenkung des Drehtisches konnten also die *A* und *B* benachbarten Teile des Rohres auf den Spalt des einen oder des anderen Spektrographen abgebildet werden, durch eine weitere Schwenkung ein zwischen Kupferelektroden brennender Lichtbogen, dessen Spektrum bei allen Aufnahmen zur Orientierung diente. Sämtliche Spektren wurden mit drei verschiedenen Belichtungszeiten aufgenommen, die sich wie 1 : 5 : 25 verhielten.[2])

Der Strömungseffekt, d. h. das Auftreten verschiedener Spektren innerhalb der positiven Säule, kann durch andere Einflüsse vorgetäuscht werden, z. B. beim Wasserstoff durch die katalytische Wirkung der meist mit Verunreinigungen behafteten Rohrwandungen oder der Elektrodenoberflächen.[3]) Man erkennt solche Verschiedenheiten der Emission jedoch leicht als von der Strömung des Gases unabhängig, in dem man die Gaszu- und -abfuhr sperrt. Auf diese Weise läßt sich allerdings nicht der Einfluß des Druckgefälles erkennen, das sich infolge der Strömung des Gases im Rohr einstellt. Dieses ist jedoch sicherlich viel kleiner, als diejenigen Druckunterschiede, die ein Spektrum wesentlich zu beeinflussen vermögen.

Stromdichte und Druck wurden stets so gewählt, daß der Strömungseffekt möglichst ausgeprägt war.

---

1) Für die freundliche Überlassung des Quarzspektographen bin ich der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft zu Dank verpflichtet, für eine Quecksilberdampf-Stufenstrahlpumpe dem Japan-Ausschuß.

2) Man sieht also auf allen Aufnahmen 5 Spektren übereinander angeordnet:

1. Cu-Bogenspektrum.
2. Das zu untersuchende Spektrum mit langer
3. „ „ „ „ „ mittlerer } Belichtungszeit.
4. „ „ „ „ „ kurzer
5. Cu-Bogenspektrum.

3) R. W. Wood, Phil. Mag. 44. S. 538 ff. 1922 und andere Arbeiten.

A. Stickstoff.

Im Linienspektrum des Stickstoffes unterscheidet man mit Sicherheit ein Bogen- und ein Funkenspektrum; das erstere ist von Merton und Pilley[1]), das letztere von Hardtke[2]) und von Fowler[3]) beschrieben und ausgemessen worden; ihre Träger sind das neutrale bzw. das einfach ionisierte N-Atom. Ferner liegen Beobachtungen von Bowen und Millikan[4]) im Schumann-Gebiet vor. Die Linienspektren treten im Geißlerrohr nur bei kondensierter Entladung auf, so daß meine Aufnahmen im allgemeinen keine Stickstofflinien aufweisen.

Das Bandenspektrum teilt man in folgende Gruppen ein:

1. positive Bandengruppe, zwischen $\lambda = 7600$ und 5000 Å.-E.,
2. „ „ „ $\lambda = 5300$ „ 2800 „
3. „ „ „ $\lambda = 3010$ „ 2050 „
4. „ „ „ $\lambda = 2900$ „ 2200 „ [5])

negative Bandengruppe, der 2. positiven überlagert.

Was die Träger dieser Gruppen anbetrifft, so hat Wien[6]) durch Versuche an Stickstoffkanalstrahlen einwandfrei nach gewiesen, daß die Mehrzahl der Banden der zweiten positiven Gruppe dem neutralen, einige Banden der negativen Gruppe dem positiv geladenen Molekül angehören. Zu denselben Ergebnissen gelangen L. und E. Bloch[7]), Duffendack[8]), Birge[9]) und Duncan[10]) auf Grund von Messungen der Anregungsspannungen, aus denen die letzteren darüber hinaus schließen, daß auch die erste und vierte positive Gruppe dem neutralen Molekül zugehört. Die dritte positive Gruppe wird einer Stickstoff-Sauerstoffverbindung zugeschrieben; sie tritt schon bei Anwesenheit minimaler Sauerstoffmengen auf.[11])

1) T. R. Merton u. J. G. Pilley, Proc. Roy. Soc. A. 107. S. 411. 1925.
2) O. Hardtke, Ann. d. Phys. 56. S. 863. 1918.
3) A. Fowler, Proc. Roy. Soc. A. 107. S. 31. 1925.
4) I. S. Bowen und R. A. Millikan, Phys. Rev. 24. S. 214. 1924.
5) A. Fowler und R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. A. 85. S. 377. 1911.
6) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 331. 1922.
7) L. und E. Bloch, C. R. 173. S. 225. 1921.
8) O. S. Duffendack, Phys. Rev. 23. S. 295. 1924.
9) R. T. Birge, Nature 114. S. 642. 1924.
10) D. C. Duncan, Astrophys. Journ. 62. S. 145. 1925.
11) Fowler und Strutt (a. a. O.), gelang es z. B. trotz sorgfältiger Reinigung des Stickstoffes nicht, die dritte positive Gruppe gänzlich zu unterdrücken.

Die Entladung in reinem Stickstoff zeigt nun tatsächlich einen Strömungseffekt; die Farbe der positiven Säule spielt an der Stelle, wo das Gas abgepumpt wird, ins Bläuliche, im Gegensatz zu den übrigen Teilen, die die bekannte orangerote Färbung aufweisen. Diese Erscheinung wird umso ausgeprägter, je geringere Gasmengen man bei konstanter Pumpgeschwindigkeit zuführt und je geringere Stromdichten man anwendet; nach Absperren der Gaszufuhr verschwindet sie, was beweist, daß sie durch die Strömung des Gases bedingt ist. Ein Vergleich der Spektren (Fig. 2 und 3) liefert folgendes Ergebnis:

	Fig.	1. pos. Gruppe	2. pos. Gruppe	neg. Gruppe
Einströmend . .	3	mäßig	kräftig	schwach
Ausströmend . .	4	sehr schwach	schwach	kräftig

Daraus ist zu entnehmen, daß beim Passieren des Entladungsrohres die Konzentration der ionisierten Stickstoffmoleküle erheblich zunimmt.

Im Ultraviolett weisen die Spektren keine Unterschiede auf; die dritte positive Gruppe fehlt nie völlig; ein Nachleuchten von nennenswerter Intensität war bei meiner Anordnung nicht zu beobachten.

B. Stickstoff-Sauerstoffverbindungen.

Zenneck und Strasser (a. a. O.) haben gezeigt, daß die positive Säule der Entladung im strömenden Stickstoffdioxyd (NO_2) vier deutlich unterscheidbare Färbungen nebeneinander aufweist, und daß die zugehörigen Spektren auf verschiedene Stadien der Emissionsträger hindeuten, die diese beim Passieren der Entladung durchlaufen müssen. Die Stadien seien im folgenden nach der Farbe des emittierten Lichtes als das gelbe, violette, grüne und rote Stadium bezeichnet. Bei allen untersuchten Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, nämlich NO_2, NO und N_2O, wies die positive Säule drei bis vier solcher Stadien auf, und zwar:

im NO_2
1. ein gelbes,
2. ein violettes,
3. ein grünes,
4. ein rotes,

im NO
1. ein violettes (schwach ausgebildet),
2. ein grünes,
3. ein rotes,

im N_2O
1. ein violettes,
2. ein grünes (schwach ausgebildet),
3. ein rotes.

Man könnte vermuten, die Übereinstimmung in der Aufeinanderfolge der Stadien würde dadurch herbeigeführt, daß die Gase nicht rein, sondern Gemische verschiedener NO-Verbindungen sind. Dies glaube ich jedoch durch besondere Sorgfalt bei der Darstellung verhindert zu haben. Die meisten Schwierigkeiten bereitet in dieser Hinsicht das Stickoxydul (N_2O); es wurde durch Erhitzen von Ammonnitrat entwickelt, zwecks Absorption des eventuell mitentwickelten NO und organischer Stoffe durch Eisensulfatlösung und über Ätzkalistücke geleitet, über Phosphorpentoxyd getrocknet und endlich in einer Kühlvorlage von etwaigen Beimengungen an NO_2 befreit.

Es handelt sich nun darum, festzustellen, ob die Stadien gleicher Färbung bei verschiedenen Substanzen identisch sind. Dies ist selbst aus den Spektren nicht ganz leicht zu ersehen, da oft sogar die Spektren von Stadien verschiedener Färbung sich nur unwesentlich voneinander unterscheiden. Innerhalb einer jeden der vier Stickstoffbandengruppen waren nie merkliche Verschiedenheiten der gegenseitigen Intensitätsverhältnisse zu konstatieren, jedoch werden die ganzen Gruppen in den verschiedenen Stadien mit sehr verschiedenen Intensitäten emittiert. In der nachstehenden Tabelle finden sich Intensitätswerte für die fünf Bandengruppen, für die Bande $\lambda = 5519$ Å.-E., die offenbar den NO-Verbindungen charakteristisch ist, und für das Sauerstofflinienspektrum. Die Intensität einer ganzen Linien- oder Bandengruppe ist natürlich keine scharf definierte Größe und läßt sich nur ganz ungefähr abschätzen; trotzdem dürften die folgenden Werte einigermaßen zuverlässig sein, da sie aus je drei Schätzungen an mehreren Spektralaufnahmen eines jeden Stadiums durch Mittelwertbildung gewonnen sind. Bei der Abschätzung wurden nur vier Intensitätsgrade unterschieden (1—4 mit steigender Intensität); die Mittelwertbildung berechtigt dann zur Unterteilung einer jeden Stufe in zwei

(Intensität 1—8). Die in der Tabelle gebrauchten Bezeichnungen, wie: gelbes Stadium von NO_2, sollen nicht besagen, das Spektrum des gelben Stadiums werde vom NO_2-Molekül emittiert. Selbstverständlich können etwa die Stickstoffbandengruppen (mit Ausnahme der dritten positiven) nur von N_2-Molekülen ausgesandt werden, das Sauerstofflinienspektrum nur vom O-Atom; lediglich die dritte positive Gruppe und die Bande $\lambda = 5519$ Å.-E. werden offenbar von Molekülen einer Stickstoff-Sauerstoffverbindung emittiert. Im übrigen soll die Tabelle nur zeigen, daß die relative Intensität der Bandengruppen durch die Anwesenheit der Oxydationsstufen des Stickstoffes bestimmt wird. Über den Mechanismus dieser Beeinflussung läßt sich ebenso wenig aussagen, wie über die schon erwähnte Tatsache, daß geringste Spuren von Sauerstoff das kräftige Auftreten der dritten positiven Gruppe oder das Verschwinden des Nachleuchtens zu bewirken vermögen.[1])

In der letzten Zeile der Tabelle sind die Angaben von Zenneck und Strasser bezüglich der Intensität des Nachleuchtens eingetragen; es handelt sich dabei stets um das Nachleuchten der Stickstoff-Sauerstoffgemische oder -verbindungen, das sich durch sein kontinuierliches Spektrum[2]) (Intensitätsmaximum bei $\lambda = 5670$ Å.-E.) vom Nachleuchten des Stickstoffes unterscheidet.

	gelbes Stad. v.			violett. Stad. v.			grünes Stad. v.			rotes Stad. v.			Stickstoff
	NO_2	NO	N_2O	NO_2	NO	N_2O	NO_2	NO	N_2O	NO_2	NO	N_2O	
1. Pos. Gr.	0	nicht vorhanden	nicht vorhanden	1	schwach ausgebildet	3	0	0	schwach ausgebildet	4	4	3	6
2. „ „	6			6		3	8	5		7	3	3	3
4. „ „	5			3		4	5	6		2	2	1	1
neg. Gr.	0			1		2	0	0		5	4	5	5
3. pos. Gr.	5			5		6	6	6		2	3	1	2
Bd. 5519 Å.-E.	6			5		2	4	4		0	0	0	0
Sauerst. L.	0			1		2	0	0		4	2	0	0
Nachleuchten	stark			fehlt			sehr stark			schwach			

1) M. Pirani und E. Lax, Wiss. Veröff. d. Siemens-Konzerns II, S. 203. 1922.

2) P. Lewis, Ann. d. Phys. 2. S. 460. 1900; A. Fowler und R. I. Strutt, Proc. R. 86. S. 105. 1911.

Dieser Tabelle ist folgendes zu entnehmen:

1. Das gelbe Stadium ist allein für NO_2 charakteristisch, das grüne möglicherweise für NO.[1])

2. Das grüne Stadium der Entladung in NO_2 ist mit demjenigen in NO identisch, desgleichen wahrscheinlich das violette in NO_2 und N_2O.

3. Im roten Stadium ist die Zersetzung in Stickstoff und Sauerstoff vollzogen[1]), was durch das Fehlen der Banden 5519 Å.-E. und die gute Übereinstimmung der Intensitäten mit denjenigen des Stickstoffspektrums bewiesen wird. Die Intensität des Sauerstoffspektrums weist den gleichen Gang auf, wie der prozentuale Sauerstoffgehalt des Gemisches.

4. Die erste positive und die negative Bandengruppe treten stets mit fast genau der gleichen Intensität auf. Daß sie vom gleichen Träger emittiert werden, ist nach den Experimenten von Wien schwer vorstellbar. Eher könnte man vermuten, daß die erste positive Gruppe dem N_2^- angehört, das durch Anlagerung des dem N_2^+ — dem Träger der negativen Gruppe — entrissenen Elektrons an ein neutrales Molekül entsteht.[2])

C. Ammoniak.

Bei Ammoniak ist der Strömungseffekt besonders ausgeprägt. Man unterscheidet im Spektrum des Ammoniak die sog. Schusterbanden bei $\lambda = 5635$ und 5670 Å.-E., die α-Banden, die im Spektrum des in Sauerstoff brennenden Gases auftreten, zwischen 4000 und 6600 Å.-E. und endlich eine ultraviolette Bande bei $\lambda = 3360$ Å.-E. Rimmer[3]) vermutet, daß die Schusterbanden dem NH_3-Molekül angehören, die ultraviolette Bande einer stabileren Verbindung und die α-Banden einer solchen von mittlerer Stabilität.

---

1) Diese Schlüsse haben schon J. Zenneck und B. Strasser (a. a. O.) gezogen, deren fernere Annahme, das violette Stadium sei für eine unstabile Verbindung, etwa N_2O_3, charakteristisch, durch Strutts Experimente bekräftigt wird (vgl. R. J. Strutt, Proc. R. Soc. A 85. S. 219. 1911). Dieser fand u. a., daß aktivierter Stickstoff Stickoxyd unter Bildung höherer Oxyde anzugreifen vermag.

2) In der folgenden Arbeit sind einige weitere Argumente erwähnt, die für diese Auffassung zu sprechen scheinen.

3) W. B. Rimmer, Proc. R. Soc. A 103. S. 696. 1923.

Wendet man die Strömungsmethode auf Ammoniakgas an, so bemerkt man, daß in der Nähe der Einströmstelle die Schusterbanden und die ultraviolette Bande weitaus die stärksten des ganzen Spektrums sind (vgl. Figg. 4 und 5), obwohl die ersteren in einem photographisch ungünstigen Spektralbereich liegen. Im mittleren Teil des Entladungsrohres treten die Schusterbanden nicht mehr auf, während die ultraviolette Bande erst am Ende vollständig verschwindet, wo dann nur noch die Wasserstoff- und Stickstoffspektren auftreten; dies erscheint nach Rimmers Annahme über die Träger der NH_3-Banden durchaus verständlich. Die α-Banden fehlen überall; möglicherweise ist ihr Auftreten an die Anwesenheit von Sauerstoff gebunden. Die Spektren der Zersetzungsprodukte, Stickstoff und Wasserstoff, erscheinen in der Reihenfolge:

2. positive Stickstoffgruppe,
Balmerserie,
Viellinienspektrum,
1. positive Stickstoffgruppe (diese stets nur sehr schwach).

Demzufolge darf man annehmen, daß im Anfang der Entladungsbahn vorwiegend Moleküle von zwei verschiedenen (N + H)-Verbindungen vorhanden sind und zum Leuchten angeregt werden; die weniger stabile Verbindung, wahrscheinlich NH_3, wird durch die elektrische Entladung schneller zerstört als die andere. Am Ende der Entladungsbahn kommen offenbar nur noch Stickstoffmoleküle und Wasserstoffmoleküle und -atome vor.

Ein Nachleuchten war niemals zu beobachten.

Sehr auffallend ist die Tatsache, daß in *allen* Aufnahmen des Spektrums des Ammoniak, in welchem Stadium der Zersetzung es auch sei, die *negative* und die *dritte positive* Bandengruppe des Stickstoffes vollständig *fehlen.*[1]) N_2^+-Ionen, die Träger der negativen Gruppe, sind entweder überhaupt nicht vorhanden oder können nicht angeregt werden; ein Grund hierfür läßt sich nicht angeben. Dasselbe gilt betreffs des Fehlens der dritten positiven Gruppe, deren Träger, vermutlich eine (N + O)-Verbindung, selbst in sorgfältig gereinigtem Stickstoff anwesend zu sein pflegt.

1) Diese Erscheinung war schon den Herren Zenneck und Strasser bekannt (1911).

D. Einige andere Gase.

Im Anschluß an die beschriebenen Versuche wurde die Strömungsmethode auf die Gase: Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor, Wasserdampf und Chlorwasserstoff angewandt. Nur Wasserdampf und Chlor ergaben einen Strömungseffekt.

Beim Wasserdampf traten in der Nähe der Einströmstelle die sog. Wasserbanden sehr intensiv auf im Vergleich zu den Balmerlinien und dem kontinuierlichen Spektrum des Wasserstoffes; am anderen Ende des Rohres war ihre Intensität nur gering. Dies deutet auf eine zunehmende Dissoziation des Trägers der Wasserbanden — wahrscheinlich des OH-Ions[1]) — unter dem Einfluß der elektrischen Entladung hin.

Bei der Entladung im strömenden Chlor unterscheidet sich das Spektrum an der Einströmseite von demjenigen an der Ausströmseite in zweifacher Hinsicht: Das erstere (Fig. 6) zeigt scharfe, das letztere (Fig. 7) verwaschene Linien; das erstere weist die normale Intensitätsverteilung auf[2]), das letztere eine wesentlich andere, die der von Exner und Haschek am Funken von Kaliumchlorid beobachteten ähnlich ist.[2]) Was die Verbreiterung der Linien anbelangt, so fanden Eder und Valenta[2]) dieselbe Erscheinung bei Beobachtung der Glimmentladung im Chlor, wenn sie den Gasdruck von 10—20 mm Hg auf 30—40 mm steigerten. Da bei meinen Aufnahmen im Rohr ein Druck von weniger als 1 mm Hg herrschte, muß die Verbreiterung der Linien hier eine andere Ursache haben.

Auffallend ist ferner das Verhalten des Chlorwasserstoffes; wenn auch das weit im Ultrarot gelegene Spektrum des HCl-Moleküls nicht beobachtet werden konnte[3]), so war doch zu erwarten, daß bei der Zersetzung im Anfang der Entladungsbahn hauptsächlich H-Atome vorhanden sein, und somit die Balmerserie emittiert werden würde. Tatsächlich zeigte sich aber, daß schon in unmittelbarer Nähe der Einströmstelle außer den — übrigens nicht verbreiterten — Linien des Chlorspektrums und den Balmerlinien das Viellinienspektrum kräftig

1) W. W. Watson, Phys. Rev. 23. S. 768. 1924.

2) Vgl. Kaysers Handb. der Spektroskopie, Bd. V u. VII.

3) Im Gebiete 2000—6000 Å.-E. ist ein Spektrum des HCl bisher nicht aufgefunden; vgl. E. F. Barker u. O. S. Duffendack, Phys. Rev. 26. S. 339. 1925.

auftritt und weiterhin an Intensität nicht merklich zunimmt. Man könnte danach vermuten, daß beim Zerfall des HCl-Moleküls das H-Atom als positives Ion abgetrennt wird, das erst nach Vereinigung mit einem Elektron oder einem anderen H-Atom zu leuchten vermag.[1])

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Glimmentladung in strömenden Gasen. N_2, N_2O, NO, NO_2 und NH_3 ergeben einen Strömungseffekt, d. h. verschiedene Spektren an verschiedenen Stellen der positiven Säule. Die Intensitäten der Stickstoffbandengruppen in den verschiedenen Spektren werden verglichen und einige Schlüsse auf ihre Träger gezogen. Bemerkenswert ist das Fehlen der dritten positiven und der negativen Bandengruppe im Spektrum des NH_3. Ein Strömungseffekt wird auch bei H_2O und Cl_2 beobachtet.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, fühle ich mich dafür und für die Bereitstellung der Mittel seines Institutes zu wärmsten Dank verpflichtet, ebenso Hrn. Priv.-Doz. Dr. E. v. Angerer für zahllose Ratschläge experimenteller Art.

Breslau, Physikal. Inst. d. Universität, Februar 1926.

1) Diese Auffassung wird durch eine kürzlich erschienene Arbeit von H. A. Barton über die Ionisierung von HCl durchaus bestätigt; Phys. Rev. 25. S. 890. 1925.

(Eingegangen 26. Februar 1926.)

2. *Über die Anregung der Stickstoffbanden durch Elektronenstoß und über ihre Kantenintensitäten;* von *H. O. Kneser.*

(Teil II der Münchener Dissertation.)

(Hierzu Tafel X.)

Apparatur.

Die zur Messung der Anregungsspannungen der Stickstoffbandengruppen benutzte Anordnung (Fig. 1) war, von Nebensächlichkeiten abgesehen, der von Hertz[1]) für derartige Versuche verwandten, nachgebildet.

Als Elektronenquelle diente ein elektrisch geglühter Streifen Platinfolie (*A*) von 2 μ Dicke. Dieser war in der Mitte durch Einschnitte verschmälert (vgl. Aufsicht, Fig. 1 rechts oben, in vergrößertem Maßstab), so daß dort infolge der größeren Stromdichte ein scharfes Temperaturmaximum entstand. An Stelle eines Oxydfleckes wurde an dieser Stelle ein dünner Belag von weißem Siegellack aufgetragen. Nach Auswechseln der Glühkathode wurde das Rohr jedesmal im elektrischen Ofen unter dauerndem Pumpen bis auf 350° C erhitzt, und Luftzutritt stets vermieden. Die Elektronen treten durch ein dicht über der Kathode (*A*) angeordnetes Drahtnetz in den Stoßraum (*B*) ein, der oben und unten durch Kupferbleche, an den Seiten durch Kupferdrahtstützen vor der Einwirkung äußerer elektrischer Felder geschützt war. Die beschleunigende Spannung liegt zwischen Kathode und Netz und wird mit dem Voltmeter (*D*) gemessen; infolge des geringen Abstandes zwischen Kathode und Netz finden bei den angewandten Drucken (0,15 bis 0,2 mm Hg) Elektronenstöße auf Moleküle oder Atome praktisch nur im Raum *B* statt. Dessen Mittelpunkt wurde mittels einer Linse von großer Öffnung auf den Spalt eines kleinen, lichtstarken Spektrographen abgebildet; die Belichtungs-

1) G. Hertz, Ztschr. f. Phys. 22. S. 18. 1924.

zeiten betrugen 6—25 Stunden, die Stromstärken, mit dem Milliamperemeter C gemessen, 5 bis $10 \cdot 10^{-5}$ Amp. Den übrigen Teil der Apparatur zeigt Fig. 2.

Aus zwei Vorratsgefäßen konnten kleine Mengen von Stickstoff oder Helium-Neongemisch durch Schleusen in das

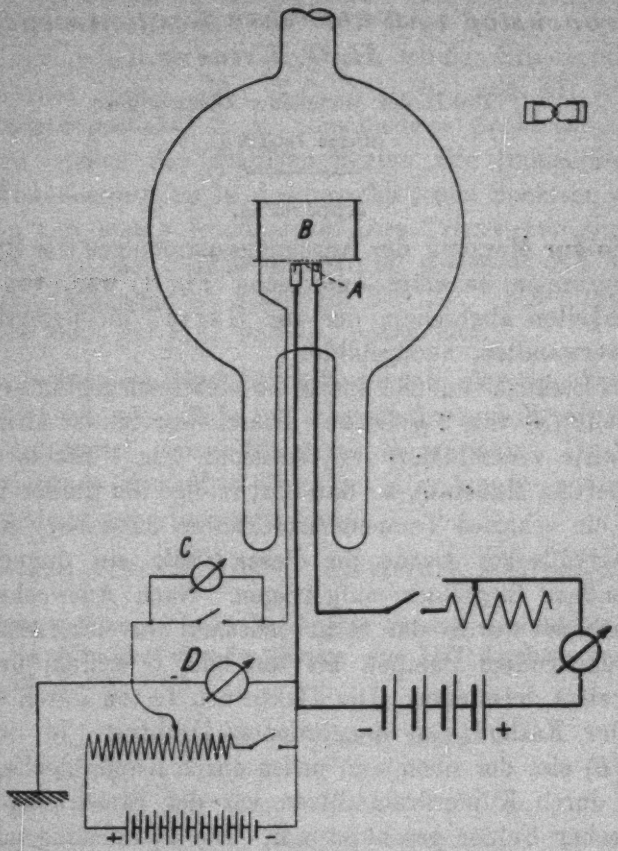


Fig. 1.

Versuchsrohr eingelassen werden. Bei E war ein Tropfen Quecksilber in die Apparatur eingebracht; da die Ionisierungsspannung des Quecksilbers sehr niedrig ist, so waren stets einige positive Quecksilberionen im Rohr vorhanden, wodurch etwa auftretende negative Raumladungen kompensiert werden. Außerdem sind im Spektrogramm die Quecksilberlinien beim Ausmessen der Platten und als Intensitätsmarken sehr bequem.

Übrigens waren Raumladungen, die sich durch einen Dunkelraum unmittelbar über dem Netz bemerkbar machen, niemals zu beobachten, wenn das Rohr mit Stickstoff gefüllt war.

Bei der hier angewandten rein optischen Beobachtung der Anregung[1]) wird die Genauigkeit der Messungen durch folgende unvermeidliche Fehlerquellen beeinträchtigt:

1. Die elektrische Heizung der Glühkathode bedingt einen Spannungsabfall in dem Elektronen emittierenden Metallkörper.

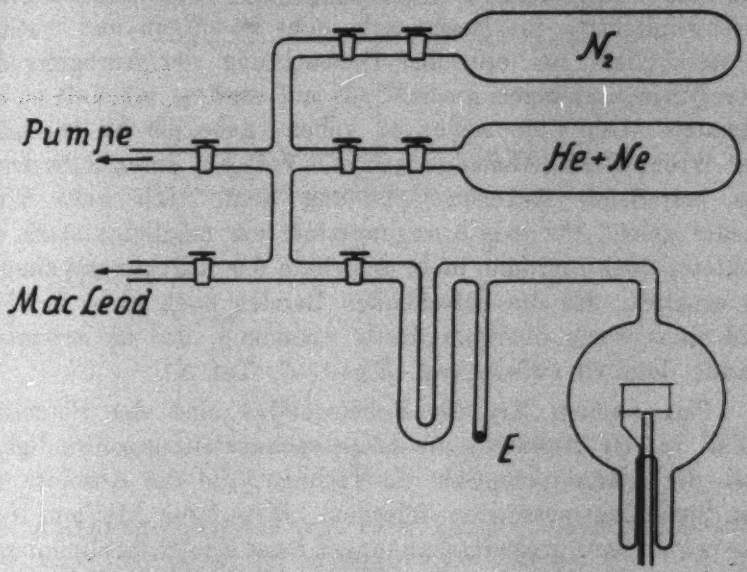


Fig. 2.

Dieser Fehler dürfte jedoch gering sein, da bei der oben beschriebenen, von Hertz angegebenen Kathodenform praktisch nur vom Mittelpunkt der Kathode Elektronen ausgehen.

2. Die Austrittsgeschwindigkeit der Elektronen, die sich zu der aus der beschleunigenden Spannung berechneten Geschwindigkeit hinzuaddiert, ist eine von der Temperatur der Kathode abhängige, also unkontrollierbare Größe. Sie ist von der Größenordnung 0,5 Volt.

---

1) Über andere Methoden zur Messung von Anregungsspannungen vgl. G. Joos, Handb. d. Radiologie, Bd. VI. S. 227.

3. Kontaktpotentiale können den Absolutwert der Spannung um mehrere Zehntel Volt fälschen; dieser Fehler ist eine Apparaturkonstante.

Man hat demnach zweierlei Arten von Fehlerquellen zu unterscheiden: diejenigen, die die Schärfe der Anregung herabsetzen, und diejenigen, die den Absolutwert der Anregungsspannung fälschen.

Zu den ersteren gehören der Potentialabfall in der Kathode und die Maxwellsche Verteilung der Elektronenaustrittsgeschwindigkeit. Sie lassen sich nicht beseitigen und machen es unmöglich, bei optischer Beobachtung der Anregung die Anregungsspannungen genauer als auf etwa $\pm$ 0,3 Volt zu bestimmen. Um ganz sicher zu gehen, gebe ich im folgenden nur Grenzen im Abstande von 0,8 Volt an, innerhalb deren die betreffende Anregungsspannung liegt. Ich habe Wert darauf gelegt, für jede Anregungsstufe ein möglichst stark belichtetes Spektrogramm dicht unterhalb der Anregungsspannung zu erhalten, das die betreffenden Banden noch nicht enthielt, und eines wenig oberhalb dieser Spannung, das die erwartete Bande deutlich aufwies (vgl. Fig. 4—7, Taf. X).

Zur zweiten Art der Fehlerquellen sind der Potentialabfall in der Kathode, die Elektronenaustrittsgeschwindigkeit und die Kontaktpotentiale zu rechnen, die die Absolutwerte der Spannungsmessungen fälschen. Man kann sie mit Hilfe der bekannten Anregungsspannungen eines Edelgases eliminieren. Ich machte zu diesem Zweck nach Füllung des Rohres mit He + Ne-Gemisch (0,8 mm Hg-Druck) einige Aufnahmen wenig unterhalb der Ionisierungsspannung des Ne. Diese wurden mit den Hertzschen Aufnahmen (a. a. O.) verglichen, bei denen die Spannungsangaben an Hand des Serienschemas von Paschen korrigiert sind. Dabei ergab sich gute Übereinstimmung der Anregungsspannungsdifferenzen. Was die Absolutwerte anbetrifft, so zeigte sich, daß von den am Voltmeter abgelesenen Spannungen 0,5 Volt zu subtrahieren waren.

Resultate und Folgerungen.

In der nachstehenden Tabelle sind die Ergebnisse der neueren Arbeiten über die Anregungspotentiale des Stick-

stoffes[1]) zusammengestellt und zwar — abgesehen von Spalte I — nur die tatsächlich durch Messung erhaltenen Werte.

Birge[2]) stellte auf Grund der Deslandresschen Formeln[3]) der einzelnen Gruppen ein Elektronenniveauschema auf (Fig. 3). Danach sind die der Emission der zweiten und vierten positiven Gruppe entsprechenden Endzustände untereinander und mit dem Anfangszustande der ersten positiven Gruppe identisch.

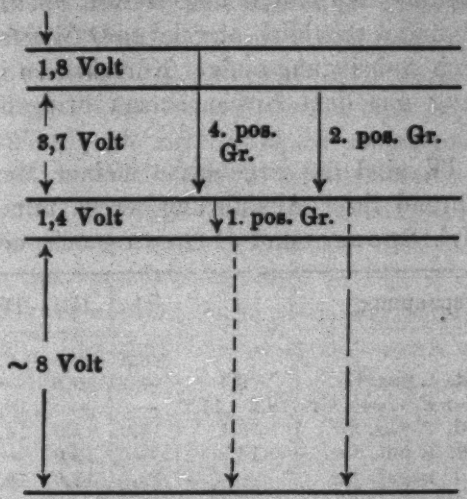


Fig. 3.

Die Anregungspotentiale (vgl. I der Tabelle) ergeben sich unter der Annahme, daß der letztere eine Energie von ~ 8 Volt (mal Ladung eines Elektrons) besitzt; nach einem der Rückkehr in den Normalzustand (punktierter Pfeil der Fig. 3) ent-

1) Eine Zusammenstellung der (stark differierenden) Messungen, die im Jahre 1924 vorlagen, findet man im Buche von K. T. Compton und F. L. Mohler, Ionisierungs- und Anregungsspannungen. (S. 131 d. dtsch. Ausgabe.)

2) R. T. Birge, Nature 114. S. 342. 1924. Für die Mitteilung der Einzelheiten seines Schemas bin ich Hrn. Birge zu Dank verpflichtet.

3) Die Frequenzen der Bandkanten (genau genommen der Nullinien) einer Gruppe lassen sich bekanntlich in vielen Fällen durch eine Deslandressche Formel $\nu = \nu_0 + n(a - bn) - n'(a - bn')$ darstellen, wo ν_0, a, b, a' und b' Konstante sind; die Laufzahlen n und n' deutet die Theorie der Bandenspektren als Oszillationsquantenzahlen. Diejenigen Banden, für die $n = 0$ ist, sind im folgenden wie üblich als Null-Banden bezeichnet.

sprechendem Bandensystem ist allerdings bisher vergeblich gesucht worden.[1])

Frl. Sponer[1]) hat ebenfalls mit der von Hertz stammenden Anordnung die Anregungsspannung der zweiten positiven Gruppe, für die sie fast exakt den von Birge erwarteten Wert findet, und die der negativen Gruppe gemessen (Spalte II). Aus der ersteren berechnet sie mit Hilfe des Birgeschen Schemas die Anregungspotentiale der ersten und vierten positiven Gruppe.

Duncan[2]) findet erheblich abweichende Werte (Spalte III), die Birge durch Anbringung einiger Korrekturen in genügende Übereinstimmung mit dem Niveauschema bringen zu können glaubt.[3])

In Spalte IV sind die Ergebnisse meiner Messungen eingetragen. Während ihrer Ausführung waren mir die Arbeiten von Birge, Frl. Sponer und Duncan noch nicht bekannt.

Anregungsspannung	I	II	III	IV	
		±0,3	±0,5	±0,4	
d. Null-Banden d. 1. pos. Gr.	9,4	—	9,5	—	
d. stärksten Banden d. 1. pos. Gr.	10,2—11,2	—	—	10,9	[4])
d. Null-Banden d. 2. pos. Gr.	13,1	13,0	12,0	14,8	(Figg. 4 u. 5)
d. Null-Banden d. 4. pos. Gr.	14,9	—	15,0	—	
d. Null-Banden d. negat. Gr.	—	19,6	18,0	19,5	(Figg. 6 u. 7)

Irgendwelche Vermutungen über die starke Diskrepanz in den Angaben über die Anregungsspannung der zweiten positiven Gruppe lassen sich ohne genaue Kenntnis der Apparaturen natürlich nicht aufstellen.

Unter der Annahme, daß der Endzustand der — dem N_2^+ angehörenden — negativen Gruppe mit dem Normalzustande des Molekülions identisch sei, berechnet Frl. Sponer die Ionisierungsspannung als Differenz zwischen dem Anregungs-

1) H. Sponer, Ztschr. f. Phys. 34. S. 622. 1925.

2) D. C. Duncan, Astrophys. Journ. 62. S. 145. 1925.

3) R. T. Birge, Nature 117. S. 81. 1926.

4) Die Spektrogramme, die das Auftreten der ersten positiven Gruppe bei 10,9 Volt zeigen, eignen sich nicht zur Reproduktion, da in dem betreffenden Spektralbereich die vom Glühkörper herrührende kontinuierliche Schwärzung der Platte sehr stark ist.

Anm. b. d. Korr.: Leider sind die neu auftretenden Banden in Fig. 5 nicht entfernt mit der gleichen Deutlichkeit zu erkennen wie auf den Negativen.

potential der negativen Gruppe und der Frequenz ihrer $(0 \to 0)$-Bande entsprechenden Voltzahl; so ergibt sich

$$19{,}6 - 3{,}1 = 16{,}5 \text{ Volt.}$$

Meinen Messungen würde demnach der Wert 16,4 Volt zu entnehmen sein. Andere Methoden[1]) ergaben ziemlich übereinstimmend 16,9 Volt.[2])

Obwohl die Identität dreier Terme in den Deslandresschen Formeln für die erste, zweite und vierte positive Gruppe ein sehr starkes Argument für die Richtigkeit des Birgeschen Schemas ist, so besteht m. E. doch eine große Schwierigkeit darin, daß ihm zufolge eine Emission der zweiten positiven Gruppe zwangläufig das Erscheinen der ersten positiven Gruppe zur Folge hat; in Wirklichkeit ist dies durchaus nicht der Fall. Man muß demnach annehmen, daß das Molekül aus dem Endzustande der zweiten positiven Gruppe auch direkt (entsprechend dem gestrichelten Pfeil in Fig. 1) in den Normalzustand zurückkehren kann, wobei es die Wellenmenge 1300 A.-E. strahlen würde. Folgende Gründe lassen mich nun vermuten, daß die Einwirkung eines äußeren Elektrons erforderlich ist, um das Molekül zu veranlassen, nicht direkt, sondern über die Zwischenstufe (8 Volt nach Birge), d. h. unter Emission der ersten positiven Gruppe in den Normalzustand zurückzukehren:

1. Lewis[3]) hat gezeigt, daß im nachleuchtenden Stickstoff stets einige Elektronen vorhanden sein müssen. Das Spektrum des Nachleuchtens weist fast ausschließlich die erste positive Gruppe auf.

---

1) E. Brandt, Ztschr. f. Phys. 8. S. 32. 1921. Korrigiert von J. Franck, Ztschr. f. Phys. 11. S. 155. 1922; H. D. Smyth, Proc. R. Soc. A 104. S. 121. 1923; Hogness u. Lunn, Phys. Rev. 26. S. 786. 1925.

2) Auf Grund einer Hypothese über die Natur eines aktiven — nachleuchtenden — Stickstoffes gibt Frl. Sponer ferner die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls zu ungefähr 11,5 Volt = 260 Kal. an. Da diese Angabe auf dem berechneten Wert für die Anregungsspannung der ersten positiven Gruppe fußt, der mit dem von mir gemessenen übereinstimmt, würde meine Messung unter denselben Annahmen den gleichen Wert liefern. A. Eucken (Ann. d. Chem. 440. S. 111. 1924) schließt aus physikalisch-chemischen Daten auf etwa 440 Kal., während H. G. Grimm (Ztschr. f. Elektrochem. 31. S. 474. 1925) aus Smyths Messung der Ionisierungspannungen des Stickstoffes den Wert 366 Kal. folgert.

3) E. P. Lewis, Phys. Rev. 21. S. 713. 1923.

2. W. Wien[1]) hat den exakten Nachweis erbracht, daß die zweite positive Gruppe dem N_2, die negative Gruppe dem N_2^+ angehört, indem er Stickstoffkanalstrahlen im elektrischen Felde verlaufen ließ und durch den Spektrographen photographierte; die Banden der negativen Gruppe erschienen gekrümmt, diejenigen der zweiten positiven Gruppe geradlinig; die erste positive Gruppe fehlte vollständig.[2]) Dies ist offenbar auf das Fehlen negativer Ladungen hinter der durchbohrten Kathode zurückzuführen.

3. Das Spektrum der Glimmentladung in Stickstoff-Sauerstoffverbindungen zeigt unter allen Umständen eine bemerkenswerte Übereinstimmung der Intensität der ersten positiven mit derjenigen der negativen Gruppe.[3]) Die Erklärung dürfte darin zu suchen sein, daß jedes die negativen Gruppen strahlende Molekül (Ion) zuvor ein Elektron abgegeben haben muß, welches seinerseits ein anderes neutrales Molekül zur Emission der ersten positiven Gruppe veranlassen kann.

Da m. W. keine stichhaltigen experimentellen Gegenbeweise vorliegen, darf man wohl selbst die Vermutung nicht von der Hand weisen, daß die erste positive Gruppe von negativ geladenen Molekülen ausgesandt wird. Die Existenz des N_2^-, dem man wahrscheinlich eine geringe Stabilität zuschreiben muß, haben Smyth und später Hogness und Lunn nachgewiesen (a. a. O.). Daß angeregte Stickstoffmoleküle Elektronenaffinität besitzen, ist schon früher vermutet worden, und auch das Maximum des Wirkungsquerschnittes für langsame Elektronen scheint darauf hinzudeuten.[4])

Über die Kantenintensitäten.

Um im Anschluß an die Theorie der Bandenspektren zu rechnerischen Werten für die Intensität der Kanten zu gelangen, sind zwei verschiedene Wege beschritten worden.[5])

1) W. Wien, Ann. d. Phys. 69. S. 325. 1922.

2) Auch die Wiederholung der Versuche unter Verwendung besonders rotempfindlicher Platten hatte dasselbe Resultat. Hr. Kerschbaum war so freundlich, mir die von ihm gemachten Aufnahmen zur Einsicht zu überlassen.

3) Vgl. die Tabelle auf S. 592 der vorstehenden Arbeit.

4) R. R. Brode, Phys. Rev. 25. S. 636. 1925.

5) A. Kratzer, Die Gesetzmäßigkeit der Bandenspektren. Enc. d. math. Wiss. V. 3.

Lenz[1]) berechnet von einer präzisierten Modellvorstellung ausgehend auf Grund des Bohrschen Korrespondenzprinzips, daß die Intensität einer Bandenkante eine wohldefinierte Funktion lediglich der Differenz $\Delta n = n - n'$ sein müsse. Er glaubt dies Ergebnis bei den Banden der zweiten positiven Stickstoffgruppe bestätigt zu finden.[2]) Der andere Weg ist, die Wahrscheinlichkeit des Anfangszustandes als Maß für die Intensität anzusetzen. Das Maxwellsche Verteilungsgesetz, quantenstatistisch abgeändert, besagt, daß diese Wahrscheinlichkeit proportional $e^{-\frac{E_n}{kT}}$ ist, wo E_n die Energie des Anfangsniveaus, k die Boltzmannsche Konstante und T die absolute Temperatur bedeutet. Danach müßte die Kantenintensität mit wachsendem Anfangsniveau stetig abnehmen, mit anderen Worten, es bestünde die Regel: je größer n, desto geringer die Intensität.[3])

Die Anregung der Lichtemission durch Elektronenstoß ist insofern die reinste Anregungsform, als hier keine unberechenbaren Einflüsse, wie hohe Temperaturen, Stöße beschleunigter Ionen, starke elektrische Felder, die Verhältnisse komplizieren. Die Methode ist daher wohl geeignet, zur Klärung der Frage nach den Intensitäten beizutragen.

Zu diesem Zwecke wurden zahlreiche unter verschiedenen Spannungen aufgenommene Spektren auf den Komparator ausgemessen, und zugleich die Intensität einer jeden Bandenkante abgeschätzt. Dadurch werden sowohl Irrtümer in der Identifizierung der Banden vermieden, als auch eine unwillkürliche subjektive Beeinflussung des Beobachters bei der Intensitätsschätzung.

Die Figg. 8—10 geben die Kantenschemen der ersten und zweiten positiven sowie der negativen Stickstoffgruppe, soweit sie dem sichtbaren Spektralbereich angehören, wieder. In der Verlängerung der die einzelnen Kanten darstellenden Verti-

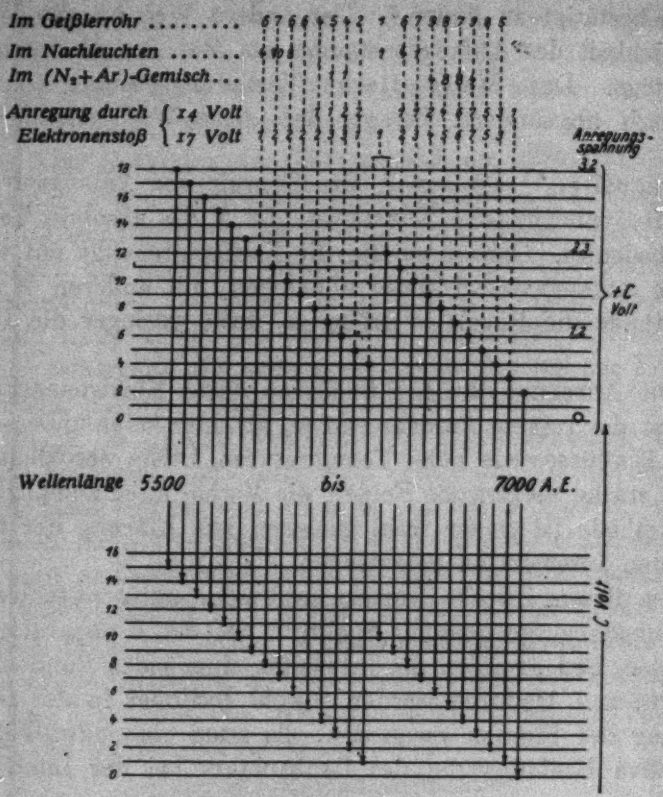
---

1) W. Lenz, Ztschr. f. Phys. 25. S. 299. 1924.

2) Die Reproduktion des Stickstoffspektrums, an welcher Lenz die Schätzung der Intensitäten vornimmt (Konen, Das Leuchten der Gase und Dämpfe, S. 262), dürfte für diesen Zweck nicht sehr geeignet sein.

3) R. S. Mulliken findet diese Anschauung bei den Banden des Cu-Spektrums qualitativ bestätigt. Phys. Rev. 26. S. 1. 1925.

kalen sind die Intensitäten, wie sie bei verschiedenen Anregungsmethoden beobachtet werden, eingetragen.[1]) Den intensivsten Kanten ist wie üblich der Wert 10 zuerteilt, den schwächsten, nur unter dem schwach vergrößernden Mikroskop erkennbaren der Wert 1. Ein ? an Stelle der Intensitätsangabe bedeutet,

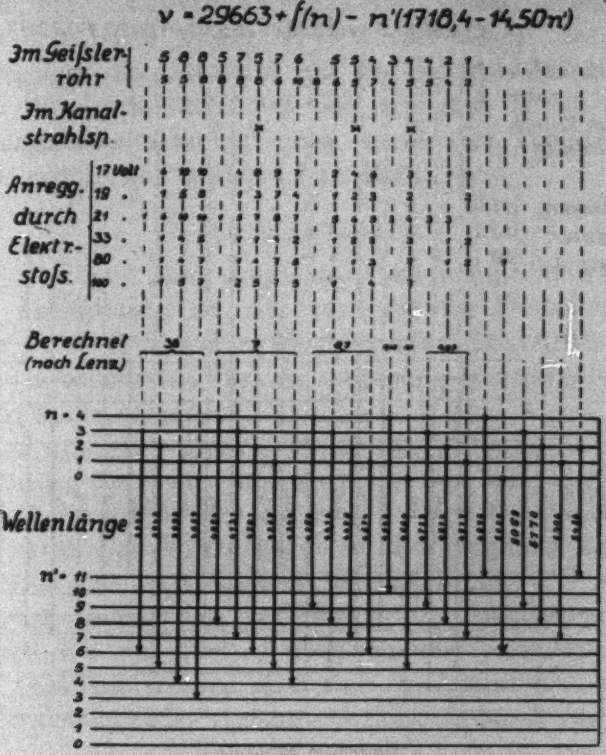


Erste positive Gruppe.
Fig. 8.

daß die betreffende Bande von einer benachbarten überdeckt ist, und daher ihre Intensität nicht geschätzt werden konnte.

1) Diese Angaben sind folgenden Arbeiten entnommen: Intens. d. erst. pos. Banden: Rayleigh, Proc. R. Soc. A. 102. S. 457. 1923; Intens. d. erst. pos. Banden im Nachleuchten: Fowler u. Strutt, Proc. R. Soc. A. 85. S. 377. 1911; Intens. d. erst. pos. Banden im (N_2 + Ar)-Gemisch: R. C. Johnson, Phil. Mag. VI. 48. S. 1069. 1924; die im Kanalstrahl beobachteten Banden der zweiten positiven und der negativen Gruppe: W. Wien, a. a. O.

Die erste positive Gruppe weist, wenngleich nur die stärksten Banden zu erkennen sind, die bekannte Intensitätsverteilung auf.[1]) Nach dem Kantenschema von Birge und Mecke differieren die Anregungsspannungen der Banden der ersten positiven Gruppe um Beträge bis zu 4 Volt. Ich konnte dies experimentell nicht bestätigen: bei 12 Volt, d. h. 1 Volt ober-



Zweite positive Gruppe.
Fig. 9.

halb der Anregungsspannung traten im wesentlichen alle und nur die Kanten auf, die auch bei weit höheren Spannungen, etwa bei 30 Volt zu beobachten sind. Irgendeine Beziehung

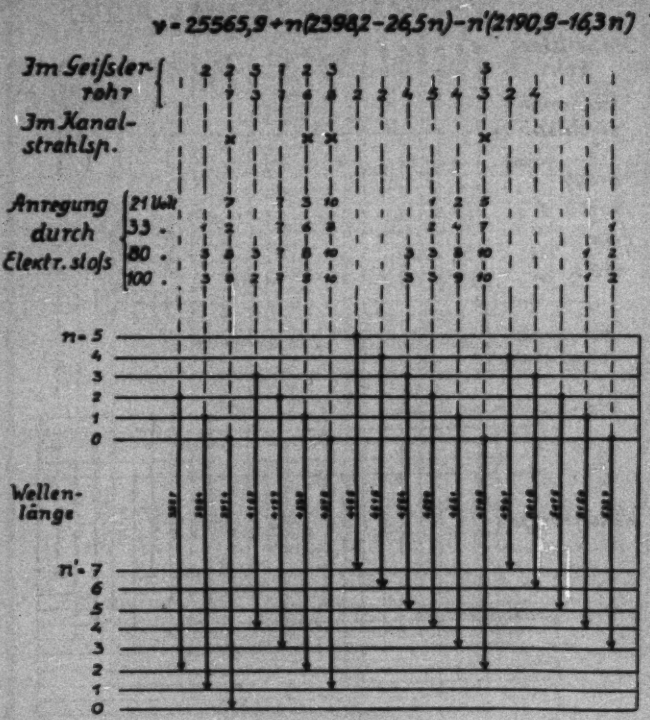
1) Die Kenntnis der Kantenformel für die erste positive Gruppe verdanke ich der Liebenswürdigkeit der Herren Birge und Mecke, die unabhängig voneinander fast genau übereinstimmende Formeln aufstellten.

Fig. 8 gibt nur den auf den Spektralbereich 5500—7000 A.-E. bezüglichen Teil des Schemas wieder, in dem die beobachteten Banden liegen.

zwischen den Intensitäten und den Quantenzahlen n und n' ist nicht zu erkennen.

Fig. 9 gibt das Schema für die im Sichtbaren liegenden Banden der zweiten positiven Gruppe.[1])

Obwohl sich die Anfangsniveaus nicht in der Deslandresschen Form darstellen lassen, kann an der Richtigkeit



Negative Gruppe.
Fig. 10.

des Schemas nicht gezweifelt werden. Die Intensitätswerte nehmen im allgemeinen mit fallendem n zu; eine Ausnahme scheinen die Banden $(0 \longrightarrow 4)$ und $(0 \longrightarrow 5)$ zu machen, die schwächer sind als die benachbarten $(1 \longrightarrow 5)$ und $(1 \longrightarrow 6)$. Die gleiche Erscheinung konstatieren Hulthén und Johansson (a. a. O.) bei den ultravioletten Banden $(1 \longrightarrow 1)$ und $(2 \longrightarrow 2)$.

1) Nach E. Hulthén u. G. Johansson, Ztschr. f. Phys. 26. S. 308. 1924.

Ob auch die Bande $(0 \longrightarrow 6)$ tatsächlich schwächer auftritt als die Bande $(1 \longrightarrow 7)$, wie es aus der Fig. 9 hervorzugehen scheint, läßt sich nicht mit Sicherheit angeben, da in diesem Gebiet die Plattenempfindlichkeit mit der Wellenlänge stark variiert. Jedenfalls ist die von Lenz' Theorie geforderte Abhängigkeit der Intensität von Δn durchaus nicht eingehalten.

Bei der negativen Gruppe, von deren Kantenschema Fig. 10 einen Teil wiedergibt[1]), ist die Regel: Je größer n desto geringer die Intensität, auf das Schönste bestätigt.

Ob die Intensitäten mit den n-Werten durch eine Exponentialfunktion verknüpft sind, wie es die Theorie fordert, läßt sich nicht ohne weiteres feststellen.

Zusammenfassung.

Es wird mit einer Apparatur, die einer von Hertz benützten nachgebildet ist, die Anregung der Stickstoffbandengruppen durch Stoß meßbar beschleunigter Elektronen spektroskopisch beobachtet. Für die Anregungsspannungen werden folgende Werte gefunden:

Stärkste Banden der ersten positiven Gruppe	10,9	± 0,4 Volt.
Null-Banden der zweiten positiven Gruppe	14,8	
Null-Banden der negativen Gruppe	19,5	

Es wird eine Vermutung über den Ursprung der ersten positiven Gruppe ausgesprochen und begründet.

Ferner werden die Intensitäten der sichtbaren Banden geschätzt. Bei der zweiten positiven und besonders deutlich bei der negativen Gruppe zeigt sich ein Anwachsen der Intensität mit abnehmender Anfangs-(Oszillations-)quantenzahl n.

Hrn. Geheimrat Prof. Dr. J. Zenneck bin ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein förderndes Interesse zu großem Dank verpflichtet. Hrn. Dr. V. v. Keußler verdanke ich viel wertvolle Hilfe.

---

1) M. Faßbender, Ztschr. f. Phys. 30. S. 73. 1924; R. Mecke, Phys. Ztschr. 26. S. 282. 1925.

Breslau, Physik. Institut der Universität, Februar 1926.

(Eingegangen 26. Februar 1926.)

3. *Funkenlinie 4686 von He^+; von Paul Kunze.*

(Münchner Dissertation.)

Inhalt: I. Einleitung. — II. Untersuchungsmittel: 1. Hilgergitter. 2. Goerzgitter. 3. Hilgerplatte. 4. Goerzplatte. — III. Lichtquellen: 1. Aufbau. 2. Hohlkathodenrohr. 3. Elektronenrohr. 4. Funkenspektrum im Feld. 5. Funkenspektrum ohne Feld. — IV. Resultate: 1. Allgemeines. 2. Systematische Fehler. 3. Struktur im Feld: a) Hohlkathode mit Hilgergitter. b) Hohlkathode mit Goerzgitter. c) Hehlkathode mit Hilgerstreifen. d) Hohlkathode mit Goerzstreifen. e) Fremdlinien. f) Feldraum mit Goerzgitter. 4. Struktur ohne Feld: a) Hohlkathode mit Hilgergitter. b) Hohlkathode mit Goerzgitter. c) Hohlkathode mit Hilgerstreifen. d) Nullraum mit Goerzgitter. V. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

Nachfolgende Arbeit über die Feinstruktur von Helium in ionisiertem Zustand wurde in erster Linie durch die Sommerfeldsche relativistische Theorie veranlaßt. Diese Theorie fand zunächst in einer umfassenden Arbeit von Paschen[1]) eine augenfällige Bestätigung. Späterhin erhoben sich aber Bedenken[2]), da die Messungen an den Wasserstofflinien eine große Streuung zeigten und sich zum Teil nicht ohne weiteres mit den rechnerischen Werten zur Deckung bringen ließen. Deshalb wurde im Münchner Institut auf Anregung von Hrn. Geheimrat Wien der Versuch unternommen, die Feinstruktur von He^+ vermittels Interferenzen hohen Gangunterschiedes zu untersuchen. Die Anwendung von Glasapparaten zwang zur Beschränkung auf die Linie He^+ 4686 vom Typus 3d—4b. Kurz vor Abschluß dieser Arbeit gab Gehrcke[3]) in einem Referat anläßlich des letzten Physikertages die bisherigen Resultate einer Berliner Arbeit bekannt, die meines Wissens

1) Paschen, „Bohrs Heliumlinien", Ann. d. Phys. 50. S. 901. 1916.
2) Zum Beispiel: E. Lau, Phys. Ztschr. 25. S. 60. 1924.
3) E. Gehrcke, Phys. Ztschr. 26. S. 675. 1925.

noch nicht veröffentlicht ist, und deren Ziel die Untersuchung von gleichfalls He^+ mit einem Strichgitter war.

Fig. 1 zeigt in der Mitte die von der Sommerfeldschen Theorie geforderte Struktur der Linie 4686. Sie besteht aus einem dreimal sich wiederholenden Quartett von abnehmender Intensität, insgesamt 12 Linien, von denen die Hälfte durch Auswahlregeln verboten ist. Die erlaubten Linien sind stark ausgezogen, die verbotenen punktiert.

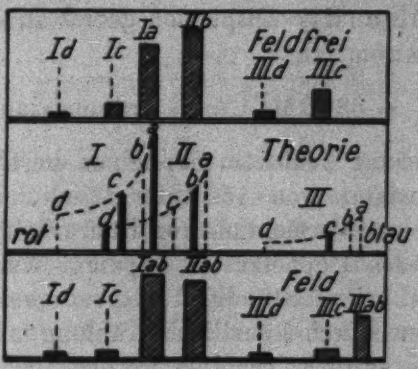


Fig. 1.

Darüber liegt die von Paschen im (annähernd) feldfreien Raum experimentell gefundene Struktur. Die den betreffenden Linien beigegebene (zum Teil etwas willkürliche) Bezeichnung lehnt sich an die Sommerfeldsche an und wird im nachfolgenden immer benutzt werden.

Unter dem theoretischen Bild liegt die von Paschen angegebene Struktur bei kondensierter Entladung in der Hohlkathode. Die Linienbezeichnungen sind gleichfalls etwas willkürlich und werden für das weitere immer benutzt werden.

II. Untersuchungsmittel.

1. Hilgergitter.[1])

Das Gitter besitzt 33 Platten von 0,9973 cm Dicke bei einer freien Öffnung von 12,6 cm^2. Das theoretische Auflösungsvermögen im Hellbau beträgt etwa 400000.

---

1) P. P. Koch, Ann. d. Phys. 30. S. 841. 1909 und 34. S. 377. 1911.

Sicherheitshalber wurde der Brechungsexponent ν an Hand der Fabrikangaben für ν und der Cauchyschen Dispersionsformel

$$\nu^2 = A^2 + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4} \quad (\lambda \text{ in } \mu \text{ gemessen})$$

noch einmal berechnet, wobei sich ergab:

$$A = 2{,}42245; \quad B = 0{,}01890; \quad C = 0{,}000645 .$$

Nach bekannten Formeln ergibt sich dann für das Hilgergitter und $\lambda = 0{,}46857\ \mu$ das Dispersionsgebiet in Milli-Ångström (= 1:1000 Ångström) zu

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} = 334{,}2 \text{ M.-Å.} \ (n = \text{Ordnungszahl}) .$$

Als Thermostat benutzte man einen bereits vorhandenen Trägheitsthermostaten von 150 Liter Inhalt, der durch eine Zahnradpumpe (zur Vermeidung von Rührarbeit) durch den das Gitter umgebenden Doppelkasten gepumpt wurde. Die Temperaturkonstanz bei vielstündigen Expositionen war schlecht und konnte nur durch künstliche Kühlung und Heizung des Rückflußwassers aufrecht erhalten werden.

Bezeichnet man mit ν den Brechungsindex, mit d die Plattendicke, mit b die Stufenbreite, und mit φ den als Arcus gemessenen Winkel des austretenden Strahles mit der optischen Gitterachse, und setzt man als Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex ν und der Dichte ϱ die bekannte Formel an:

$$\frac{\nu^2 - 1}{\nu^2 + 2} \frac{1}{\varrho} = \text{Constans} ,$$

so ergibt sich für die Temperaturverschiebung einer Linie:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial \varphi} \frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \frac{\partial \lambda}{\partial \tau} = \alpha \cdot \lambda \cdot \frac{(\nu - 1)[\nu^2(\nu + 1) + 2]}{2\nu\left(\nu - 1 - \lambda \frac{\partial \nu}{\partial \lambda}\right)}$$

$$\sim \alpha \cdot \lambda \left[\frac{\nu}{2}(\nu + 1) + \frac{1}{\nu}\right]$$

$$\sim 2{,}6\, \alpha \lambda$$

bei gebräuchlichen Glassorten. Hierbei ist $\frac{\partial \lambda}{\partial \tau}$ die Wellenlängenverschiebung bei einer Änderung der Temperatur τ um 1 Grad, α ist der Ausdehnungskoeffizient der betreffenden Glassorte. Setzt man $\alpha \sim 10^{-5}$ pro Grad, so wird im Hellblau

mit $\lambda \sim 4700$ Ångström $\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} = 0{,}1$ Ångström pro 1 Grad Temperaturänderung. Diese Formel ist ersichtlich von der Geometrie des Gitters unabhängig, gilt also für alle Gitter im selben λ-Bereich annähernd universell. Nicht allgemein bekannt ist, daß neben der Forderung der Temperaturkonstanz auch die der Barometerkonstanz zu erfüllen ist. Die Änderung der Luftwellenlänge bei einer Barometerschwankung um 1 mm Hg beträgt etwa $4 \cdot 10^{-7}$. Dann ergibt sich die Linienverschiebung im Wellenlängenmaß pro 1 mm Barometerschwankung zu

$$\frac{\partial \lambda}{\partial p} = \frac{4 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda}{\nu - 1 - \lambda \frac{\partial \nu}{\partial \lambda}} \sim 3 \text{ M.-Å.}$$

im Hellblau. Diese Barometerverschiebung ist ebenso wie die Temperaturverschiebung unabhängig von der Geometrie des Gitters und gilt für ein bestimmtes λ universell. Man sieht, daß eine Barometerschwankung von 0,3 mm etwa einer Temperaturschwankung von 0,01 Grad entspricht. Diese Barometerschwankung ist bei den diffusen Heliumlinien während eines Tages kaum schädlich; immerhin ist es auch hier nicht ratsam, Aufnahmen auf mehrere Tage zu verteilen.

2. Goerzgitter.

Es ist das erste größere in Deutschland hergestellte Stufengitter und wurde dem Münchner Institut von der Firma Goerz in dankenswerter Weise für die vorliegende Untersuchung zur Verfügung gestellt.

Es besitzt 34 Platten bei 14,561 mm Plattendicke und 1,00 mm Stufenbreite. Die freie Öffnung des Gitters hat 8,75 cm^2 Fläche, die Plattengröße geht von 44·28 bis 10·28 mm.

Die Fabrikangaben für den Brechungsindex ν lauten:

$\nu_{691} = 1{,}513718$ . . . . . Hg 6907,8,
$\nu_{623} = 1{,}515827$ . . . . . Hg 6234,5,
$\nu_{546} = 1{,}519146$ . . . . . Hg 5460,8,
$\nu_{492} = 1{,}522485$ . . . . . Hg 4916,3,
$\nu_{436} = 1{,}527171$ . . . . . Hg 4358,5,
$\nu_{405} = 1{,}530754$ . . . . . Hg 4046,8.

Daraus ergeben sich die ν für die H- bzw. Na-Linien zu

$\nu_C = 1{,}51473$, $\nu_D = 1{,}51714$, $\nu_F = 1{,}52283$, $\nu_{G'} = 1{,}52785$.

Die Berechnung der Koeffizienten der Cauchy-Formel

$$\nu^2 = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}\,, \quad \lambda \text{ gemessen in } \mu\,,$$

gibt mit Hilfe der Rechenmaschine:

$$\left.\begin{array}{l} A = \;\; 2{,}26122 \\ B = \;\; 0{,}01518 \\ C = +\,0{,}000382 \end{array}\right\} \text{ von } \lambda = 7000 \text{ bis } \lambda = 5200\,,$$

$$\left.\begin{array}{l} A = \;\; 2{,}267025 \\ B = \;\; 0{,}01187 \\ C = -\,0{,}000099 \end{array}\right\} \text{ von } \lambda = 5200 \text{ bis } \lambda = 4000\,.$$

Das Auflösungsvermögen im Hellblau beträgt bei einer Ordnungszahl $n = 16300$ und einer Strichzahl $N = 34$ etwa $R = 550000$.

Das Dispersionsgebiet hat für $\lambda = 4685{,}7$ in Milli-Ångström die Größe

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} = 268{,}3 \text{ M.-Å.}$$

Als Vorzerlegung wurde diejenige des Hilgergitters nach einem kleinen Umbau benutzt.

Temperaturempfindlichkeit und Barometerempfindlichkeit sind dieselben wie beim Hilgergitter.

Das Gitter zeigte die merkwürdige Erscheinung, daß bei ihm die Brennebene nicht vertikal lag, sondern daß sie (bei einer Kammerbrennweite von 1,5 Metern) etwa 5 Grad gegen die Normallage geneigt war. Das hatte zur Folge, daß das reelle Bild auf der photographischen Platte immer nur auf einer kurzen Strecke gleichzeitig scharf wurde. In manchen Fällen war dieser Übelstand sehr störend. Ursache der Erscheinung ist eine ungleichmäßige Linsenwirkung des Gitters, wahrscheinlich infolge einer Deformation des Glaskörpers durch äußere Kräfte, die von der Gitterumkleidung oder dem das Gitter umgebenden Doppelkasten ausgehen (Keilwirkung).

Das reelle Bild wurde von einem im Gelbgrün ungefähr achromatischen Linsensystem mit 165 cm Brennweite entworfen. Durch eine kleine Veränderung konnte die Brennweite auf 55 cm reduziert, die Lichtstärke auf das Neunfache erhöht werden. Gerade beim Goerzgitter wurde von dieser Möglichkeit gern Gebrauch gemacht, denn seine Lichtstärke war wesentlich kleiner als die des Hilgerschen. Einmal war die freie Öffnung,

wie schon erwähnt, um 25 Proz. kleiner, zum andern der Glasweg des Lichtes um die Hälfte länger, drittens schließlich waren die Platten für den Fall einer eventuellen Neujustierung vorläufig noch nicht aneinandergesprengt. Letzterer Umstand bedingte kräftige Farben dünner Schichten im Innern des Glaskörpers, und damit erheblichen Lichtverlust.

3. Hilgerplatte.

Als drittes Untersuchungsmittel stand eine Lummerplatte zur Verfügung, die, in eine Vorzerlegung von Schmidt und Haensch eingebaut, vor etwa 20 Jahren von Hilger geliefert worden war. Ihr Zustand war nicht der beste, und die Bildqualität stand weit hinter der der beiden Gitter zurück.

Abbescher Dickenmesser und Libellenmikrometer ergeben übereinstimmend die Plattendicke zu knapp $d = 4223\ \mu$. Die Plattenlänge beträgt 130 mm. Nennt man N die Strichzahl des Glasstreifens, so gilt annähernd $N =$ Länge : 2·Dicke $= 15$. Da nun die Ordnungszahl $n \cong 2d/\lambda = 17000$ ist, hat man bestens ein Auflösungsvermögen von $R = 15 \cdot 17000 = 260000$ im Hellblau. Dieses Auflösungsvermögen wird allerdings von dem Glasstreifen auch nicht annähernd erreicht.

Die optischen Konstanten des Glases waren unbekannt, und die Firma Rodenstock übernahm in dankenswerter Weise ihre Bestimmung vermittels Totalreflexion. Die dabei notwendige Politur der ursprünglich mattierten Hinterfläche scheint übrigens den Streifen nicht förderlich zu sein, insofern als Eingriffe in die Oberfläche das Spannungsgleichgewicht im Material stören können. Die Meßresultate lauten:

$$\nu_D = 1{,}5143\ , \quad \nu_F - \nu_C = 0{,}0091\ ,$$
$$\nu_D - \nu_C = 0{,}0027\ , \quad \nu_F - \nu_D = 0{,}0064\ .$$

Aus diesen Werten ergibt sich, daß das Glas übereinstimmt mit dem Kronglastypus $K2$ (114) des Schottschen Kataloges. Also kann man mit hinreichender Genauigkeit setzen:

$$\nu_{G'} - \nu_F = 0{,}0052.$$

Die Berechnung der Konstanten der Cauchy-Formel (vgl. früher) liefert die Werte:

$$A = 2{,}25361\ , \quad B = 0{,}01327\ , \quad C = 0{,}000154\ .$$

Daraus ergibt sich das Dispersionsgebiet $\frac{\partial \lambda}{\partial n}$ in Milli-Ångström:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} = 215{,}6 \text{ M.-Å.}$$

Als Thermostat wurde ein Doppelkasten von 48 Liter Inhalt gebaut, der die Lummerplatte samt ihrer Vorzerlegung einschloß.

Eine derjenigen beim Abschnitt „Hilgergitter" nachgebildete Rechnung gibt für die Temperaturverschiebung einer Linie in Ångström:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial \tau} = {}^1/_6 \text{ Å. pro Grad.}$$

4. Goerzplatte.

Da die drei vorgenannten Instrumente die zu untersuchende Struktur nur mit starker Überlagerung der einzelnen Ordnungen zeigen, wurde noch eine von Goerz hergestellte ungewöhnlich kleine Lummerplatte in Anwendung gebracht. Sie hatte 4 cm Länge, 1 cm Höhe und $d = 1132\,\mu$ Dicke. Die Fabrikangaben für den Brechungsindex lauten:

$$\nu_C = 1{,}51412, \qquad \nu_F = 1{,}52221,$$
$$\nu_D = 1{,}51653, \qquad \nu_{G'} = 1{,}52673.$$

Die Berechnung der drei Konstanten der Cauchyschen Dispersionsformel (vgl. früher) gibt die Werte:

$$A = 2{,}26326, \quad B = 0{,}012666, \quad C = 0{,}000015.$$

Das Dispersionsgebiet für 4685,7 wird demnach:

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} = 808 \text{ M.-Å.}$$

Der Glasstreifen liefert nicht längs seiner Höhe ein gleichgutes Bild. Das obere Linienende zeigt höhere Auflösungskraft als das untere. Das theoretische Auflösungsvermögen ist bei einer Strichzahl = 20 und einer Ordnungszahl = 4000 gleich etwa $R = 80000$ optimal; die Halbwertsbreite beträgt also mindestens ${}^1/_{20}$ Å. Das wirklich vorhandene Auflösungsvermögen betrug aber nur etwa die Hälfte.

Da eine Vorzerlegung fehlte, wurde ein lichtstarker Drei-Prismen-Glasspektrograph als Vorzerlegung benutzt. Der Glasstreifen wurde auf eine Messinggrundplatte montiert, die an Stelle der Kasette eingeschoben wurde. Lichtquelle und Spalt für die Lummerplatte wurden also zugleich durch das reelle

Bild im Spektrographen repräsentiert. Das von ihm ausgehende Licht wurde durch eine einfache Bikonvexlinse von 3 cm Brennweite parallelisiert, und trat dann in den Streifen ein. Die Benutzung eines Spektrographen mit drei Prismen und 6 reflektierenden Flächen hat den Nachteil, daß bei normaler Plattenlage das zur Verwendung kommende Licht gerade im falschen Sinne polarisiert ist. Wenn man 50 Proz. parallel und 50 Proz. senkrecht polarisiertes Licht in den Spektrographen hineinschickt, sind nur mehr 18 Proz. richtig polarisiertes Licht im reellen Bild vorhanden.

III. Lichtquellen.

1. Aufbau.

Heliumquelle war eine von Rutherford zur Verfügung gestellte Heliumbombe von 2 Liter Inhalt. Das Helium wurde durch eine Druckstufe in den Aufbau eingelassen und durch eine Quarzpumpe kreisgepumpt. Die schweratomigen Bestandteile schluckte gekühlte Kokoskohle. Dabei blieb Wasserstoff als einzige Verunreinigung in großer spektraler Intensität übrig.

Der Inhalt der Heliumbombe selbst war wasserstoffrei. Kitt- und Fettdämpfe kommen als Wasserstoffquellen kaum in Frage, da nur Ramsay-Fett und weißer Kittlack von Liliendahl verwendet wurde. Die Hauptquelle sitzt jedenfalls in den Elektroden; eventuell kommt noch die Durchlässigkeit des Quarzglases der Quarzpumpe in Frage.

Die Beseitigung des H wurde durch ein glühendes Palladiumröhrchen angestrebt, durch das man das Füllgas zirkulieren ließ. Es hatte 100 Länge, 1,3 Durchmesser, 0,15 Wandstärke, und war gegen Hg-Dämpfe geschützt. Da man nicht annehmen kann, daß die H-Konzentration in einem geschlossenen Arbeitszimmer bei dauernd brennenden Gasflammen hinreichend Null ist, war das Röhrchen von einem Glasballon umgeben, der während des Betriebes des Pd-Apparates dauernd evakuiert wurde, während geringe Quanten Spülluft durch ein Drosselventil nachströmten. Störend ist der Umstand, daß das Pd-Röhrchen nur eine begrenzte Zahl von Brennstunden aushält und dann undicht wird.

Bei gut und lange ausgeheizten Elektoden, und — von H abgesehen — absoluter Reinheit des Spektrums, reagierte

die Balmerintensität auf das Einschalten des Pd-Apparates sofort durch einen Intensitätsabfall von 50 und mehr Proz. Daß diese Erscheinung kein bloßer Temperatureffekt war, konnte so gezeigt werden, daß man das Füllgas vor Eintritt in die Heliumlampe durch ein glühendes Stahlröhrchen leitete, wobei ein Einfluß auf die Balmerintensität nicht mit Sicherheit zu konstatieren war. Obwohl somit die Funktion des Pd-Apparates gesichert erschien, war doch eine völlige Beseitigung des H ganz unmöglich. Für das Funkenspektrum ist der H nicht allzu schädlich. Die Beseitigung des H wurde nur für einen auf das Viellinienspektrum abzielenden Teil der Untersuchung benötigt, der sich aber durch die Arbeit von Curtis erübrigte.

Das Pd-Röhrchen diente zugleich als Drosselstelle im Heliumkreislauf; durch diese und durch die Pumpe wurde der Kreislauf in einen gedrückten und einen gesaugten Teil mit entsprechend bemessenen Volumina geschieden. Durch Variation der Pumpgeschwindigkeit variierte man so den Druck, der im gesaugten Teil meist um einen Millimeter herum lag.

2. Hohlkathodenrohr.

Als Lichtquelle diente vorwiegend das von Paschen (a. a. O.) angegebene Hohlkathodenrohr. Die zuletzt benutzte

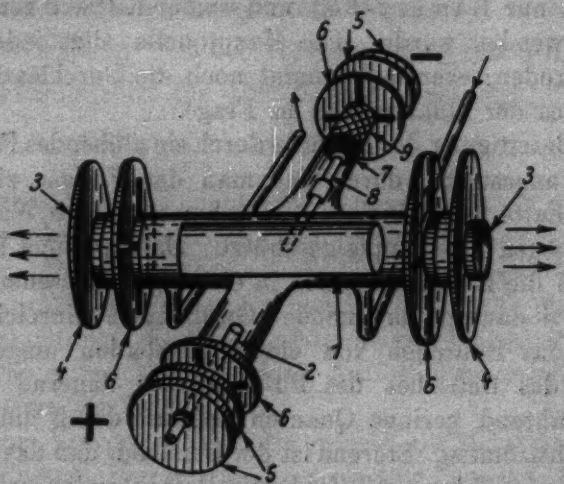


Fig. 2.

Rohrform zeigt Fig. 2. Das Rohr war als Doppelrohr ausgebildet, um immer mit zwei Instrumenten zugleich photo-

graphieren zu können. (*1*) ist ein breitgequetschtes Al-Rohr als Hohlkathode. (*2*) ein kleiner Al-Zylinder als Anode. Die Fenster (*3*), aus denen das Licht des Kathodeninnern fällt, sind zugleich die Kondensorlinsen der anvisierenden Instrumente. Die Verschlußkappen (*4*) des Mittelrohres sind zu Kühlrippen ausgebildet, ebnso tragen die Verschlußkappen (*5*) der Elektrodenansätze Doppelrippen. Um von den Kittstellen bei (*4*) und (*5*) die im Glase kriechende Wärme abzuleiten, sind vierfach geschlitzte Messingscheiben (*6*) mit Stanniol aufgepaßt. (Schlitzung notwendig wegen der Wärmeausdehnung des heiß werdenden Glases.) Eine kleine Scheibe (*7*) an beiden Elektrodenstiften unterband Wärmekonvention und Wärmestrahlung aus dem Rohrinnern. Ein Glasstück (*8*) in den Elektrodenstiften verhinderte Wärmeleitung. (*9*) schließlich war ein Drahtnetz als Auskleidung, um stille wasserstoffauslösende Entladungen am Kitt zu verhindern.

Ein Zerfressenwerden der blanken Oberfläche der Hohlkathode schadet der Funkenintensität. Der benutzte Heliumdruck lag zwischen 1—2 mm Hg.

3. Elektronenrohr.

Neben dem Hohlkathodenrohr kam noch die Erzeugung des Funkenspektrums durch Elektronenstoß in Anwendung. Fig. 3a zeigt die Gesamtansicht, 3b das im Rohrinnern befindliche Gestänge, 3c einen Mittelquerschnitt. Das Rohr ist gleichfalls zum Doppelrohr ausgebildet mit Kondensorlinsen (*1*) als Fenster. Den Lichtraum bildete die den Glühdraht (*2*) umgebende Lichtwolke in Längsdurchsicht. Dabei ist zur Trennung des äußerst grellen Glühlichtes von dem schwachen Glimmlicht genaue Justierung des Rohrinneren und der Kondensorlinsen nötig, und die Kondensorlinsen müssen relativ langbrennwertig sein. (Tiefenschärfe!) Um das Rohrvolumen im Interesse der Druckregulierung klein zu halten, befinden sich die Kondensorlinsen in Ansatztuben. Das Gestänge tragen zwei Glasstäbe (*3*) mit Messingkappen, die den Glühstrom von 18 Volt und 4,7 Ampere zu dem 110 langen Wolframdraht von 0,2 Dicke zuleiten, der in den federnden Querstreben (*4*) ausgespannt ist. Über ihm liegt der parabolische Fokussierzylinder (*5*) aus Eisenblech. Unter ihm der rechteckige Gitter-

träger (*6*) mit einem quergespannten Manganindrahtgitter (*7*). Draht und Fokussierzylinder liegen an −110 Volt, Gitter und Gitterträger an +110 Volt, so daß die Fallspannung 220 Volt (maximal) betrug. Kleinere Fallspannungen geben zu kleine

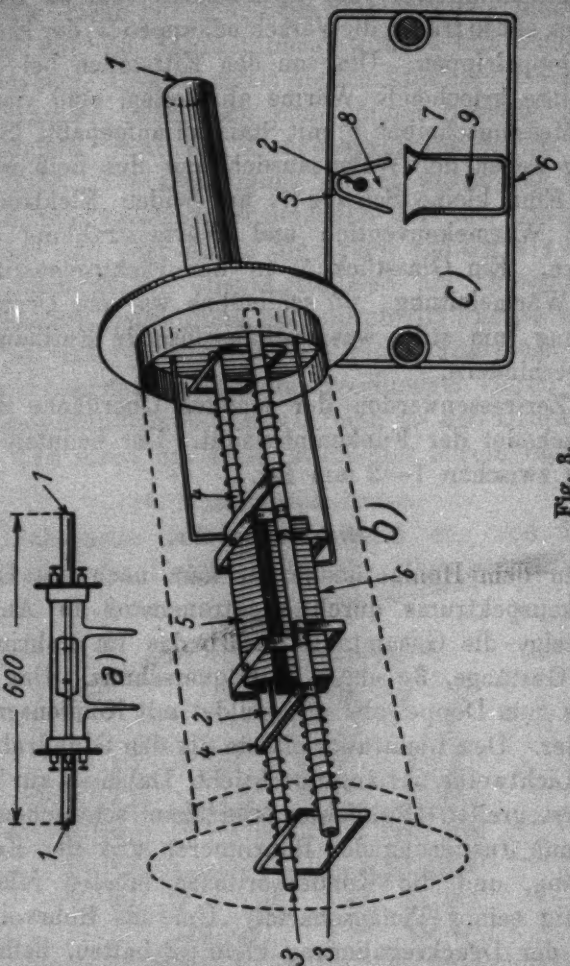


Fig. 8.

Ausbeute an Funkenintensität, größere bewirken hochamperige Selbstzündungen. Zwischen Draht und Gitter liegt der „Feldraum“ (*8*), in dem die Elektronen beschleunigt werden. Unter dem Gitter im Inneren des Gitterträgers liegt der „Nullraum“ (*9*), in dem, theoretisch wenigstens und abgesehen von Raumladungen, kein Feld wirksam sein soll. Der Glimmstrom

betrug bei 120 Ohm Sicherheitswiderstand im allgemeinen 400 Milliampere. An und für sich waren auch noch höhere Ströme leicht erzielbar, dann trat aber die Lichtwolke auch auf die Außenfläche der Metallwände über, was zu äußerst heftiger Zerstäubung Anlaß gab. Diese Zerstäubung ist auch ein Grund, weshalb die Kondensorlinsen so weit nach außen verlegt werden müssen, damit die freie Weglänge der abfliegenden Metallpartikelchen überschritten wird. (Messing zerstäubt stärker als Eisen.)

Sehr störend ist bei der starken Belastung des Rohres (Summa 160 Watt) die kräftige Wärmleitung des He. (Temperaturschutz der Kittstellen!)

Die Lichtwolke enthält sehr wenig Gelb und Rot, vorwiegend Blau und Violett. Das Funkenspektrum ist relativ zu den neutralen Linien ziemlich kräftig.

Reflexe im Rohrinnern, sowie Schlieren auf und in den Kondensorlinsen, sind wegen des grellen Kontinuums unbedingt zu vermeiden.

4. Funkenspektrum mit Feld.

Zur Erzeugung des Funkenspektrums im elektrischen Feld bieten sich nach dem vorhergehenden zwei Wege. Zunächst der Paschensche Weg der Anwendung kondensierter Entladungen auf die Hohlkathode. Stromquelle war hierbei ein mittelgroßer Resonanzinduktor[1]), der von einem 500-Perioden-Umformer angeregt wurde. Der Erwärmung nach zu urteilen mag die Belastung des Rohres etwa 35 Watt betragen haben. Die Intermittenz des Stromes war bei weit geöffneter Vorschaltfunkenstrecke sehr groß. Wenigstens traten dann parallel zum Rohr Funken von einigen Millimeter Länge zwischen Drahtspitzen auf; die Spannungsspitzen mögen also einige Tausend Volt gehabt haben. Gleichzeitig zeigte ein (mit der Stromstärke quadratisch gehendes!) Hitzdrahtinstrument Scheinströme von 2 und mehr Ampere an. Macht man den Versuch, diesen Angaben Rechnung zu tragen, so ergibt sich bei Konstanthaltung der Wattzahl im Rohr, daß die kondensierten Momentanwerte der Spannung 14mal, der Stromstärke 145mal

1) Der Resonanzinduktor ist von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft zur Verfügung gestellt.

so groß sind als die Zeitmittelwerte, die einem Gleichstrom von der gleichen Wattzahl (d. h. 35 W.) entsprechen. Diese Zahlen setzen allerdings eine sehr hohe Intermittenz voraus und erklären nicht ganz die hohen Angaben des Hitzdrahtes. Eine Abschätzung der bei den Aufnahmen wirksam gewesenen Feldstärke ist nicht möglich.

Schwierigkeiten machte bei den großen Funkenenergien und den langstündigen Expositionen die Wahl der Funkenstrecke. Bei hohen Stromstärken verwendete man negative Aluminiumplatte gegen positiven Kupferkegel. Bei kleinen Stromstärken ersetzte man letzteren durch eine Silberspitze, bei sehr kleinen Stromstärken und Funkenlängen nahm man Platinplättchen als Pole.

Die zweite Erzeugungsmöglichkeit des Spektrums im Feld bietet der „Feldraum" des Elektronenrohres. Da man als Schutz gegen Lichtbögen ca. 100 Ohm vorschaltete, betrug die effektive Fallspannung zwischen Draht und Gitter etwa 160 bis 180 Volt; und da der Feldraum 5 mm lang war, hatte man dort 300—400 Volt pro cm, ohne Rücksicht auf Raumladungen. Viellinienspektrum tritt in ihm, vielleicht wegen der hohen Temperaturen, nicht oder nicht nennenswert auf.

5. Funkenspektrum ohne Feld.

Die Erzeugung des Funkenspektrums im „feldfreien" Raum konnte zunächst wieder nach der Paschenschen Vorschrift durch Betrieb der Hohlkathode mit Gleichstrom erfolgen. Natürlich ist die Feldfreiheit hierbei keine absolute, aber doch wohl eine ziemlich hohe. Stromquelle war eine Hochspannungs-Gleichstrom-Maschine von Siemens-Schuckert mit 5000 Volt und 200 Milliampere bei Dauerbelastung. Diese Maschine wurde nur schlecht durch das Rohr ausgenutzt, da es bereits bei etwa 270 Volt zündete und auch beim Höchststrom von 200 M.-A. nicht über 350 Volt hinausging (70 Watt). Die von der Maschine gelieferte Energie von einem Kilowatt entlud sich also zu über 90% an dem Wasserwiderstand, welcher dementsprechend durch fließendes Wasser dargestellt sein mußte.

Vielleicht wegen der niedrigen Betriebsspannung war die Ausbeute an Funkenintensität nur gering, doch war es nicht

möglich, die flache Charakteristik des Rohres wesentlich zu ändern, ohne die ganze Rohrform aufzugeben.

Das Gleichstromspektrum ist praktisch frei von Viellinienspektrum, zugleich sehr empfindlich gegen Verunreinigungen. Hat man aber erst einmal hohe Reinheit erzielt, so sind die Balmerlinien schwächer als bei Kondensation, und die sonst vorhandenen Spuren von Hg-Linien fehlen ganz. Die positive Säule schlägt nicht, wie bei Kondensation, in das Innere der Hohlkathode hinein. Im Kathodeninnern fehlen die H-Linien ganz.

Die zweite Möglichkeit zur Beobachtung der feldfreien Struktur bietet der „Nullraum" des Elektronenrohres. Auch hier ist es nicht völlig gesichert, daß die Feldfreiheit eine absolute war, immerhin war die Elektronendichte infolge der großen Glühdrahtlänge klein und größere Raumladungen deshalb unwahrscheinlich. Viellinienspektrum tritt im Nullraum, ebenso wie im Feldraum, kaum auf. Die Intensität des Nullraums ist einigemal kleiner als die des Feldraumes.

IV. Resultate.

1. Allgemeines.

Das lichtstärkste Instrument war die Hilgersche Platte. Sie lieferte bei kondensierter Entladung die Hohlkathode in etwa 2 Stunden bei vorgeschaltetem Nikol und mittlerer Stromstärke. Das Hilgergitter benötigte 4—6 Stunden, daß Goerzsche mindestens 8—10. Vorliegendes gilt bei den Gittern für die lange Brennweite von 1,65 Metern. Mit der kurzen Brennweite von 0,55 Meter hat man den neunten Teil der Belichtung. Trotzdem konnte im allgemeinen die kurze Brennweite nicht angewendet werden, weil dann das Bild darunter litt. Die günstige Brennweite hätte etwa bei 90 cm gelegen; 1,65 Meter waren bei den diffusen Heliumlinien viel zuviel. Die kleine Goerzplatte war mit Nikol ebenso lichtschwach wie das Goerzgitter, wegen der 3 Vorzerlegungsprismen, und weil bei diesem Streifen die als Aperturblende fungierende Frontfläche sehr klein ist.

Bei Gleichstrombetrieb war das Funkenlicht der Hohlkathode etwa 5mal lichtschwächer als bei Kondensation. Mit langer Brennweite gingen die Expositionen über einen Tag

hinaus, was aus früher gezeigten Gründen (Barometerkonstanz) nicht bessere Bilder lieferte als die Aufnahmen mit kurzer Brennweite. Deshalb fand schließlich nur letztere Verwendung.

Das Elektronenrohr endlich war die stärkste Lichtquelle, das lichtschwache Goerzgitter z. B. lieferte bei 500 Milliampere die Funkenstruktur mit kurzer Brennweite in 2—3 Minuten.

Am schärfsten war die Gleichstromstruktur der Hohlkathode. Die Halbwertsbreite betrug dort etwa 35 M.-Å. Nimmt man als Temperatur der Gasfüllung rund 400° abs. an, so beträgt die Dopplerbreite nach bekannten Formeln 34 M.-Å.; man hat also bei Gleichstrom und niedrigen Drucken eine Linie vor sich, die weder durch Stoßdämpfung noch durch Starkeffekt wesentlich modifiziert ist. Die im feldfreien Raum entstehende Struktur des Elektronenrohres war merklich unschärfer, was die Brauchbarkeit dieser sonst sehr bequemen Lichtquelle vermindert. Nimmt man für die Temperatur der von heißen Metallteilen umgebenen Lichtwolke 900° C an (Schmelzspuren am Messing), so ergibt sich eine Dopplerbreite von 60 M.-Å. Ungefähr dieselbe Breite hat die Struktur der Hohlkathode bei kondensierter Entladung, nur ist die Ursache sicher weniger ein Dopplereffekt als eine Einwirkung der hohen Momentanstromstärken. — Die Dopplerbreite einer He^+-Molekel bei 400° abs. beträgt 24 M.-Å.

Der Starkeffekt der Funkenlinie [1]) bei einem Feld von 100000 Volt pro cm gibt ein zur Grundlinie symmetrisch liegendes Triplett von $\pm$ 3,2 Å. Im Feldraum des Elektronenrohres mit seinen 300—400 Volt pro cm hat man also rund $\pm$ 11 M.-Å. Aufspaltung. Da die Dopplerbreite allein schon 60 M.-Å. beträgt, wird der Starkeffekt, unbeschadet einer Einwirkung auf die Verbote der Auswahlregel, unmerklich sein. Das Funkenbild der Hohlkathode ist wegen der niedrigeren Temperatur gegen Starkeffekt empfindlicher. Da man hier nur 34 M.-Å. Dopplerbreite hat, müßte die tatsächlich vorhandene Breite von 60 M.-Å. bei Kondensierung vorwiegend Starkeffekt sein, was zu Feldern von 900 Volt pro cm führen würde.

1) J. Stark, O. Hardtke und G. Lieber, Ann. d. Phys. 56. S. 569. 1918 und H. Nyquist, ebenda.

Diese Zahl erscheint allerdings reichlich hoch. — Übrigens schien die Linienbreite, und damit Feldstärke, vom Ort in der Hohlkathode etwas abhängig zu sein.

2. Systematische Fehler.

Bei Strukturaufnahmen sind folgende Fehlerquellen wirksam: 1. Konzentrationsgefälle beim Entwickeln.[1]) 2. Linienüberlagerung.[2]) 3. Verschiebung diffuser Linien bei Stufengittern.[3]) 4. Subjektive Fehler bei Plattenausmessung (Machsches Phänomen). Die Vermeidung der ersten Fehlerquelle bietet jedenfalls keine ernsten Schwierigkeiten, sie war im vorliegenden Fall kaum wirksam. Die Fehlerquelle 3 hingegen spielt bei dem kleinen Dispersionsgebiet und der großen Linienbreite eine erhebliche, aber nicht immer quantitativ überblickbare Rolle. Je nach Temperatur und Barometerstand, bzw. je nach der Gitterstellung ist Größe und Richtung dieses Fehlers wechselnd. Er verkleinert das Dispersionsgebiet und vergrößert demnach mittelbar die Liniendifferenzen. Er verkleinert aber auch manchmal unmittelbar die Liniendifferenzen selber, und es ist bei Mehrlinienstrukturen schwer zu übersehen, welcher Effekt überwiegt.

Dasselbe hier gesagte gilt ebenso für Fehler 2. Der Fehler spielte zweifellos im vorliegenden Falle eine große Rolle und zwar in zweierlei Hinsicht. Zunächst kommen von den 7 Linien der Struktur bei Kondensation nur 2—3 als wirkliche Schwärzungsmaxima heraus, während die übrigen 4—5 in den Schwärzungsflanken aufgehen und diese, sowie die Lage der Maxima selbst verfälschen. Sodann findet außerdem noch eine Durchdringung der 2—3 sichtbaren starken Hauptlinien statt. Erfaßbar und einigermaßen überblickbar ist nur der letztere Fehler. Der andere, vielleicht noch größere, ist überhaupt nicht faßbar.

Fehler 4 wirkt dem zweiten gerade entgegen, weshalb es zweifelhaft ist, ob man mit Herstellung von Schwärzungskurven viel gewinnt. Die Bedingungen eines gut photometrierbaren

1) E. Lau, Phys. Ztschr. 25. S. 60. 1924.
2) O. Oldenberg, Ann. d. Phys. 67. S. 253. 1922.
3) P. P. Koch, a. a. O.

Bildes sind denjenigen eines gut ausmeßbaren Bildes widersprechend. Im allgemeinen wurden die Platten visuell ausgemessen. Die mit einem Kochschen selbstregistrierenden Photometer aufgenommenen Kurven dienten nur als Stichprobenkontrollen. In einem Fall wurde ein Lummerbild auch einmal mit dem Hartmannschen Photometer ausgemessen, doch ist so eine visuelle Photometrierung einer ganzen Struktur zu mühsam und anstrengend.

3. Struktur im Feld.

a) Hohlkathode und Hilgergitter.

Legt man der Intensitätsverteilung die Paschensche Schwärzungskurve[1]) zugrunde, die innerhalb der dortigen Fehlergrenzen sicher mit dem Tatbestand übereinstimmt, so ergibt sich das Fig. 4 gezeichnete Überlagerungsverhältnis. In

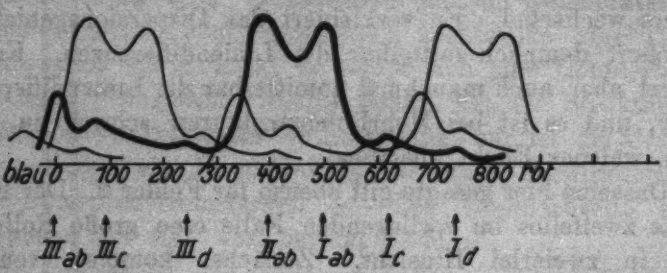


Fig. 4.

Doppelordnungsstellung sind 4 Strukturen an dem Bild wirksam. Die unten stehenden Zahlen mit Pfeilen bedeuten die 7 Linien der Struktur (vgl. Fig. 1, unterer Teil). Die Abscisse bilden Milli-Ångström, wobei Linie III_{ab} der stark gezeichneten Mittelstruktur mit 0 bezeichnet ist. Als Schwärzungsmaxima treten im Gitter isoliert nur die Linien III_{ab}, II_{ab} und I_{ab} hervor. Die Trennung zwischen II_{ab} und I_{ab} war natürlich immer gut, um aber II_{ab} von der nächsten Ordnung von III_{ab} zu trennen, bedurfte es schon ausgewählter Erzeugungsbedingungen, denn der Abstand dieser beiden Linien beträgt

1) A. Sommerfeld, „Atombau und Spektrallinien", 3. Auflage, S. 600. 1922. (Die dort angegebenen Ångströmwerte sind unrichtig.)

nur etwa 60 M.-Å., liegt also gerade an der durch die Halbwertbreite gegebenen Grenze der Auflösung. Daß Linie III_d und Linie I_e der nächsten Ordnung nicht getrennt wurden, ist begreiflich, denn sie stehen bei nur 43 M.-Å. Abstand gerade auf Lücke. Allenfalls hätte man noch die nahezu übereinander liegenden Linien I_d und III_e der übernächsten Ordnung zwischen den Linien II_{gb} und I_{ab} erwarten können, doch war anscheinend der Intensitätskontrast zu groß.

Die Struktur bei Kondensation erscheint somit im Hilgergitter nur als Triplett, wobei das starke Dublett II_{ab} und I_{ab} dominiert, während die Linie III_{ab} nur bei richtig gewählten Bedingungen auftritt. Diese Bedingungen fordern erstens die richtige Bemessung von Funkenstrecke, Strom, Druck usw., zweitens erfordern sie richtige Lage des zu trennenden intensitätsungleichen Dubletts. Wenn in Fig. 5 die punktierte Kurve

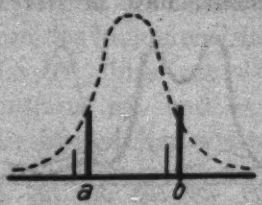


Fig. 5.

die a-priori-Intensität beim Stufengitter darstellt, gibt (a) die falsche, (b) die richtige Lage eines solchen Dubletts an.

Da Linie II_{ab} und I_{ab} nach der Sommerfeld-Theorie selber wieder komplex ist, hat eine genaue Ausmessung des vorliegenden Tripletts keinen Wert, da keine theoretischen Folgen gezogen werden können, und es zudem nicht feststeht, daß z. B. der Abstand II_{ab}—I_{ab} wegen der Komplexnatur der beiden Komponenten konstant und feldunabhängig ist. Außerdem ist die Linie III_{ab} wenigstens zum größten Teil ein Fremdling in der Struktur, wovon später die Rede ist.

Es wurde, bei starker Variation der Erzeugungsbedingungen, der Versuch gemacht, die Konstanz von II_{ab}—I_{ab} zu prüfen; eine Veränderlichkeit konnte nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden.

Der Zerfall der Komponenten II_{ab} und I_{ab} in Untermaxima, den Paschen wahrnahm, war auf keiner Platte angedeutet.

Die Endresultate von 8 Platten lauten:

Abstand $II_{ab}-I_{ab}$ = 99,5 M.-Å. ± 2,0,
Abstand $III_{ab}-I_{ab}$ = 499,1 M.-Å. ± 3,0.

Paschen gibt für die beiden Abstände an:
496 bzw. 103 M.-Å.

Die obige Angabe der Fehlergrenze gibt nach den früheren Ausführungen natürlich *nicht* den Bereich, innerhalb dessen die wahren Werte liegen, sondern nur die ungefähre Streuung der 8 Platten wieder, in die in unbekannter Weise noch die früher besprochenen systematischen Fehler eingehen.

b) Hohlkathode mit Goerzgitter.

Hier gilt sinngemäß das eben unter a) gesagte. Fig. 6 gibt das Überlagerungsverhältnis, das hier wegen des merklich kleineren Dispersionsgebietes (268 statt 334) noch ungünstiger ist. Man sieht, daß in der Hauptsache nur das

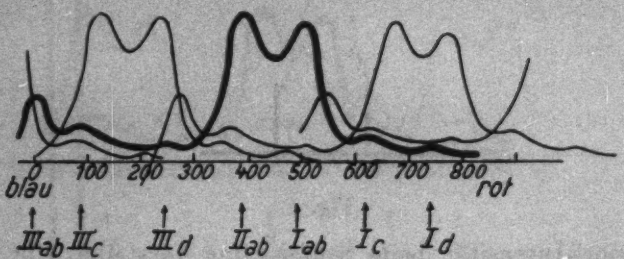


Fig. 6.

Dublett II_{ab}, I_{ab} geliefert werden kann. Die Linie III_{ab} ist von der blauen Dublettlinie II_{ab} nur mehr um 40 M.-Å. entfernt. Nur dem Umstand, daß III_{ab} schärfer ist als die Dublettlinien, ist es zu verdanken, daß die Auflösung in besonders günstigen Fällen noch zustande kommt. Auch dann war wegen der Schieflage der Brennebene beim Goerzgitter (s. früher) die Trennung nur auf einem kurzen Stück der Linie vorhanden.

Wegen der schlechten Trennung wurden nur einige Ausmeßplatten angefertigt. Ihre Streuung ist wesentlich größer als beim Hilgergitter, wahrscheinlich wegen der Linienverlagerung durch die, zum Dispersionsgebiet hier besonders große, Linienbreite. In der Tat kann man hier bei 60 M.-Å. Linienbreite in das Disperionsgebiet günstigenfalls (d. h. bei äqui-

distanten gleichstarken Linien) nur $4^1/_2$ Linien hineinpacken. Der Dublettabstand kommt hier viel zu groß heraus und läßt sich trotz seiner größeren Fehlergrenzen nicht entfernt mit dem Hilgerschen zur Deckung bringen. Vielleicht bietet die Art der Linienüberlagerung von Fig. 6 eine Erklärungsmöglichkeit.

Die Resultate von drei Platten lauten:

Dublettenabstand $II_{ab} - I_{ab} = 117$ M.-Å. $\pm$ 3,5,
Abstand . . . $III_{ab} - I_{ab} = 495{,}5$ M.-Å. $\pm$ 2,5.

Relativ genau ist trotz der Streuung der große Abstand des Tripletts, er ist rund dem doppelten Dispersionsgebiet gleich, und die Meßfehler gehen nur wenig in ihn ein.

c) Hohlkathode mit Hilgerstreifen.

Hier fällt III_{ab} zwischen die beiden Dublettlinien, und die Überlagerung ist wegen des kleineren Dispersionsgebietes abermals ungünstiger. Da III_{ab} hier nur 37 M.-Å. etwa von der blauen Dublettlinie entfernt ist, und da ferner ein Ausgleich der Verschiedenheit der Intensitäten wie beim Stufengitter nach Fig. 5 nicht möglich ist, wird eine Trennung der dritten Zacke im allgemeinen nicht erzielt. Daher ist auch das Interesse an den zahlreich vorliegenden Platten nur gering. Die Auswertung einer gut definierten Platte nach einem kürzlich[1]) geschilderten Verfahren gibt für

das Dublett $II_{ab} - I_{ab} = 107$ M.-Å. $\pm$ 4.

Auch hier gibt die Fehlergrenze kein wahres Genauigkeitsmaß.

d) Hohlkathode mit Goerzstreifen.

Seine auflösende Kraft war, wie schon erwähnt, sehr gering, und blieb bedeutend hinter der theoretischen zurück. Abgesehen von einer Spur von Trennung in der ersten Ordnung, wurde nicht einmal das Dublett aufgelöst. Außerdem waren in gewissen Stellungen Geister vorhanden. Es ist anscheinend nicht möglich, derartig dünne kleine Platten in derselben relalativen Qualität wie große herzustellen.

---

1) Ann. d. Phys. 79. S. 528. 1926.

e) Fremde Linien in der Struktur.

An und für sich ist ein Stufengitter für den Nachweis fremder Linien in der Struktur denkbar ungeeignet. Zunächst hat der auf einmal sichtbare Bereich nur eine Größe von etwa einem Ångström, man entbehrt also den Vorteil großer Gitter, das ganze Spektrum mit seinen Veränderungen zugleich beobachten zu können. Ferner ist ein Vergleich von Intensitäten wegen der von Aufnahme zu Aufnahme schwankenden (Temperatur, Barometer usw.) Struktur und Intensitätsverteilung unmöglich. Um deshalb zum Ziel zu kommen, schlug man den in Fig. 7 skizzierten Weg ein. Während das Innere des Hohl-

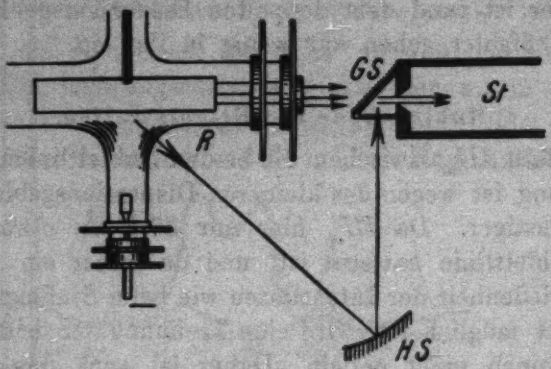


Fig. 7.

kathodenrohres (*R*) direkt in das Stufengitter (*ST*) einstrahlte, zapfte man an geeigneter Stelle im Kathodenäußeren mit einem Hohlspiegel (*Hs*) Licht von der positiven Säule ab und ließ es mit Hilfe des 0,5 mm breiten Spiegelglasstreifen (*Gs*) gleichfalls in das Stufengitter eintreten.

Fig. 8 zeigt das beim Hilgergitter erhaltene Bild. Oben und unten ist die Hohlkathode, ein Triplett nach Fig. 4 zeigend, in der Mitte ist die eingespiegelte positive Säule. *1* und *2* bzw. *4* und *5* sind zwei Ordnungen des Hauptdubletts II_{ab}, I_{ab}; *3* ist die „dritte Zacke" III_{ab}. Man sieht, daß sich III_{ab} stark in die positive Säule fortsetzt, und daß I_{ab} eine zwar nur feine, aber noch bequem sichtbare Fortsetzung aufweist.

Die beiden eingespiegelten Linien haben folgende Bedeutung: Bei Funkenentladung schlägt, wenigstens bei den hier benutzten Rohrformen, die positive Säule voll in das Kathoden-

innere hinein. Sämtliche Linien der positiven Säule sind hier also, im Gegensatz zur Gleichstromanregung, auch im Glimmlicht der Kathode enthalten. Infolgedessen kann man sagen, daß beim Hilgergitter die Linie III_{ab} der Hohlkathode zum jedenfalls großen Teil aus falscher Intensität besteht, unbeschadet der Möglichkeit, daß eine wirklich zur Struktur gehörige Komponente unter der falschen Intensität liegt. Damit ist das λ der fraglichen Linie zunächst nur bis auf ein Vielfaches vom Dispersionsgebiet bestimmt. Da nun ein Versuch mit dem Goerzgitter zeigt, daß sich wiederum III_{ab} in die positive Säule hinein fortsetzt, so ist aus ersichtlichen Gründen (Kleinheit des Gesichtsfeldes beim Stufengitter) exakt bewiesen, daß die Linie *3* Fig. 8 in der positiven Säule zur selben Ord-

Fig. 8.

nung wie die Linie *3* des Glimmlichtes gehört. Also ist die Linie III_{ab} Fig. 4 wenigstens zum größten Teil falsch. Diese Tatsache ist nicht mehr ganz neu; Paschen hegte wegen der Intensitätsschwankungen und der großen Schärfe dieser Linie schon früher Verdacht[1]) gegen ihre Zugehörigkeit zur Funkenstruktur. Aus den Curtisschen[2]) Messungen geht hervor, daß das Viellinienspektrum des *He* an dieser Stelle eine Linie besitzt. Leos Messungen schließlich bestätigen nach Gehrckes Referat die Überlagerung der Struktur mit Viellinienspektrum (Gehrcke, a. a. O.).

Was nun die Fortsetzung der Linie 2 Fig. 8 betrifft, so gilt das oben gesagte in analoger Weise hier auch. Diese schwache Linie, die beim Hilgergitter mit der roten Dublettlinie koinzidiert, wird sich in der Hohlkathode eben dieser Linie überlagern müssen. Um nun den Ort dieser Fremdlinie

1) Phys. Ztschr. 26. S. 677. 1925. Diskussion zu Gehrckes Referat.
2) Proceed. 108. S. 513. 1925. Curtis u. Long.

zu fixieren, müßte man das Goerzgitter zur Kontrolle heranziehen. Aus früher erwähnten Gründen gelang dies nicht. Zunächst ist das Bild wegen der Neigung der Brennebene nur auf ein kurzes Stück absolut scharf, man kann also nicht gleichzeitig in positiver Säule und Glimmlicht volle Schärfe haben. Ferner liegt III_{ab} nach Fig. 6 beim Goerzgitter so nahe an der roten Dublettlinie I_{ab}, daß die Trennung nach Fig. 5 nur in bestimmter Gitterstellung eintritt. Nun ist das Intensitätsverhältnis *2* zu *3* nach Fig. 8 in der Säule gerade umgekehrt wie im Kathodenlicht, man kann also nur entweder die Säule oder das Glimmlicht in die günstige Position bringen, nicht aber beide zugleich. So konnte die Fortsetzung der roten Dublettlinie in die Säule hinein nicht gezeigt werden, und die Wellenlänge dieser schwachen Fremdlinie bleibt auf ein Vielfaches des Hilger-Dispersionsgebietes unbestimmt. Ebenso war es wegen der Kleinheit des Gesichtsfeldes nicht möglich, die Natur der Linie irgendwie zu deuten. Es läßt sich auch nicht beurteilen, ob diese Linie bei anderen Arbeiten über die Feinstruktur eine Rolle gespielt hat; sicher ist nur ihr Auftreten beim Hilgergitter, und zwar liegen 5 Platten in verschiedenen Stellungen usw. vor, die alle die Fremdlinie zeigen. Bemerkt sei, daß diese Fremdlinie die Stärke der roten Dublettlinie vergrößert, so daß sie, wenn obige Voraussetzungen zutreffen, geeignet ist, den Umstand zu klären, warum das Intensitätsverhältnis der beiden Dublettkomponenten bzw. der beiden Sommerfeldschen Linien I_{ab} und II_{ab} bei Funkenentladung anders ist als bei Gleichstrom (vgl. Fig. 1).

f) Feldraum des Elektronenrohres mit dem Goerzgitter.

Da im Feldraum des Elektronenrohres ein erhebliches Potentialgefälle herrscht, kann man dieses so gewonnene Strukturbild dem des Bildes der Hohlkathode bei Kondensation gleichstellen. Nach dem vorherigen ist es klar, daß trotz dieser Gleichheit die Struktur derjenigen der Hohlkathode unähnlich ist. Aus Zeitmangel konnten die hier maßgebenden Verhältnisse nur qualitativ untersucht werden. Außerdem litt die Untersuchung an den geschilderten Mängeln der Stufengitter, was bei dem großen Dopplereffekt besonders fühlbar war. Immerhin war deutlich konstatierbar, daß die „dritte

Zacke" III_{ab} der Aufnahmen bei Kondensation hier fehlte. Dies erbringt einen Beweis mehr für die Richtigkeit der Einspiegelungsaufnahmen. Dafür trat die Sommerfeldsche Linie III_c unmittelbar neben der blauen Dublettlinie auf, leider nicht von ihr getrennt, aber immerhin an der Verbreiterung deutlich als vorhanden erkennbar. Insofern ähnelt die Struktur durchaus dem noch zu beschreibenden Gleichstrombild. Da Feldraum und Nullraum intensitätsverschieden sind, war ein genauer Vergleich der Intensitäten zwischen Feld- und Nullraum bei der knappen zur Verfügung stehenden Zeit nicht möglich, immerhin ergeben sich auf einer Platte Andeutungen von Intensitätsverschiebungen.

Eine Ausmessung der Platten wurde wegen der fehlenden Trennung zwischen den erwähnten Linien nicht vorgenommen.

4. Struktur ohne Feld.

a) Hohlkathode mit Hilgergitter.

Eine Prüfung des Gleichstrombildes ergibt leider, daß hier die Linie II_b der Sommerfeld-Theorie nur etwa 20 M.-Å. neben III_c liegt. Eine Trennung dieser beiden Linien ist von vornherein nicht zu erwarten. Da es sich hier um zwei wichtige Linien handelt, wurde das Hilgergitter auf das Gleichstrombild nicht angewendet.

b) Hohlkathode mit Goerzgitter.

Bei ihm liegen die beiden erwähnten Linien um 47 M.-Å. auseinander, sind also unter den nötigen Vorsichtsmaßregeln trennbar. Die Linie III_d, die bei der Gleichstromstruktur kräftig auftritt, fällt leider fast exakt (bis auf 8 M.-Å.) mit I_a zusammen. Die Linie I_c wieder koinzidiert bis auf 19 M.-Å. mit III_c. Das lichtschwache I_d schließlich fällt gerade zwischen die beiden starken Linien I_a und II_b und bleibt unsichtbar. Man hat also im Prinzip dasselbe Bild wie bei der Kondensation: nur ein Triplett.

Fig. 9 zeigt ein mit dem Kochschen Photometer angefertigtes Photogramm in natürlicher Größe. Da die Aufnahme mit kurzer Brennweite gemacht wurde, hat die Struktur auf der Platte nur eine Breite von $^3/_{10}$ mm und stellt hohe Anforderungen an die Leistungsfähigkeit des Photometers. An

der spitzen Form der Maxima sieht man, daß der Spalt des Photometers für die große Linienschärfe noch zu grob war. II_b, I_a und III_c bilden die eine Ordnung. Die Struktur ist (vgl. Fig. 5) so gelegt, daß die beiden Linien III_c und II_b' der nächsten Ordnung auf der roten Seite liegen. Deshalb fehlen die beiden anderen Linien der nächsten Ordnung.

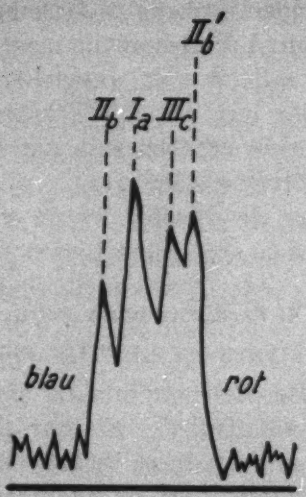


Fig. 9.

Die Linienlage auf der Platte zeigt, wegen der Neigung der Brennebene eine kleine systematische Inkonstanz (wie alle Aufnahmen mit dem Goerzgitter). Wählt man die Werte in der Linienmitte, die mit dem Schärfemaximum zusammenfällt, so ergeben sich die Abstände:

Dublettabstand $II_b - I_a = 102{,}5$ M.-Å.

Abstand $I_a - III_b = 422{,}1$ M.-Å.

Paschen fand die Werte: 106 bzw. 421 M.-Å. Die gute Übereinstimmung des großen Wertes ist reiner Zufall; die Unsicherheit meiner Werte beträgt etwa $\pm$ 2 M.-Å., abgesehen von dem erwähnten systematischen Gang in der Linienlage.

c) Hohlkathode mit Hilgerplatte.

Die wichtige Linie III_c fällt hier bis auf 10 M.-Å. mit I_a zusammen. Deshalb wurden die an und für sich sehr klaren Aufnahmen mit dem Hilgerstreifen nicht weiter fortgesetzt. Die Ausmessung einer Platte gibt mit geringer Streuung

$II_b - I_a = 102{,}1$ M.-Å. $\pm$ 1.

d) Nullraum mit Goerzgitter.

Auch im Nullraum ist die Sommerfeldsche Linie III_c nicht getrennt von der starken Linie II_b. Eine Ausmessung der Platten wurde deshalb nicht vorgenommen. Die Struktur hier ist derjenigen im Nullraum durchaus ähnlich, abgesehen von kleinen Intensitätsverlagerungen, die bereits als möglicherweise vorhanden erwähnt wurden. Aus Zeitmangel war eine weitere Untersuchung nicht möglich.

Zusammenfassung.

1. Es wird die Feinstruktur der Helium-Funkenlinie 4686 mit Glasapparaten untersucht. Die Anwendung von Glasinstrumenten bedingt Beschränkung auf eben diese Linie.
2. Die zur Verfügung stehenden Instrumente sind:
   a) ein Hilgersches Stufengitter mit 33 cm Glasweg,
   b) ein Goerzsches Stufengitter mit 49,5 cm Glasweg,
   c) eine Hilgersche Lummerplatte von 4,2 mm Dicke,
   d) eine Goerzsche Lummerplatte von 1,1 mm Dicke.
3. Die zur Verfügung stehenden Lichtquellen geben die Struktur teils im Feld (*a* und *b*), teils ohne Feld:
   a) Hohlkathodenrohr mit kondensierter Endladung,
   b) Elektronenrohr, Feldraum,
   c) Hohlkathodenrohr mit Gleichstrom,
   d) Elektronenrohr, Nullraum.
4. Es ergeben sich so zwischen Instrumenten und Lichtquellen 16 Kombinationen, von denen aber wegen der Kleinheit des Dispersionsgebietes und der starken Überlagerung der Ordnungen nur 5 zur Ausmessung herangezogen werden. Und selbst diese 5 Fälle zeigen die Struktur nur als Dublett bzw. als Triplett, während alle schwächeren Linien untergehen.
5. Die 5 Fälle führen zu folgenden stark differierenden Werten (in Milli-Ångström = $^1/_{1000}$ Ångström):

	Struktur im Feld		Struktur ohne Feld	
	$I_{ab}-II_{ab}$	$I_{ab}-III_{ab}$	I_a-II_b	I_a-III_c
Hilgergitter . . .	99,5	499,1	—	—
Goerzgitter . . .	117	495,5	102,5	422,1
Hilgerstreifen. . .	108	—	102,1	—

Besonders im Falle $I_{ab}-II_{ab}$ scheint eine Mittelung der Werte wegen der starken Verzerrung der Struktur durch systematische Fehler nicht angängig. Paschen gibt an:

$$\left.\begin{aligned} I_{ab} - II_{ab} &= 103 \\ I_{ab} - III_{ab} &= 496 \end{aligned}\right\} \text{ für die Struktur im Feld;}$$

$$\left.\begin{aligned} I_a - II_b &= 106 \\ I_a - III_c &= 421 \end{aligned}\right\} \text{ für die Struktur ohne Feld.}$$

6. Es wird gezeigt und bestätigt, daß die von Paschen als III_{ab} bezeichnete Linie eine Fremdlinie ist. Gleichzeitig wird es wahrscheinlich gemacht, daß mit der Linie I_{ab} noch eine andere, wenngleich schwache Fremdlinie koinzidiert, die in der positiven Säule enthalten ist und allerdings nur im Hilgergitter gezeigt werden konnte.
7. Die einzige Möglichkeit, die Struktur fremdlinienfrei im Feld zu erzeugen, scheint diejenige mit dem Elektronenstoß zu sein, der die feldfreie und die feldgestörte Struktur gleichzeitig bringt, allerdings auch merklich unschärfer ist als das Gleichstrombild der Hohlkathode.

Zum Schluß möchte ich Hrn. Geheimrat Wien für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für die Ratschläge danken, die er mir während der Untersuchung stets zuteil werden ließ. Ebenso danke ich Hrn. Privatdozent Dr. Rüchardt und Hrn. Privatdozent Dr. Kirchner für das der Arbeit entgegengebrachte förderliche Interesse. Dank sei schließlich noch der Firma Goerz für die zeitweilige Überlassung des Stufengitters, und der Firma Rodenstock für die Bestimmung der Brechungsindizes.

Rostock, Physik. Institut, Februar 1926.

(Eingegangen 26. Februar 1926.)

4. *Die innere Reibung von Gasgemischen; von Max Trautz und Albert Narath.*

Inhaltsverzeichnis. Einleitung. — I. Experimentelle Untersuchungen an Salzsäuregas und Wasserstoff. § 1. Versuchsmethode und Apparate. § 2. Berechnung der Messungen. § 3. Versuche. § 4. Ergebnisse der Messungen. — II. Bearbeitung fremder Untersuchungen. § 5. Korrektionen für die Gasabweichungen an früher gemessenen Reibungskoeffizienten. § 6. Die innere Reibung im Lichte der kinetischen Gastheorie. — III. § 7. Molekelkomplexe bei Gasen. — Zusammenfassung: § 8. Ergebnisse.

Einleitung.

Maxima der inneren Reibung im Mischungsdiagramm einiger Gase mit Wasserstoff und Helium bilden einen Prüfstein für die Richtigkeit von molekularen Vorstellungen. Untersuchungen im hiesigen Institut an solchen mit Maximum behafteten Gemischen mit Wasserstoff zeigten einige auffallende Gesetzmäßigkeiten. Deshalb haben wir diese Untersuchungen weiter ausgedehnt und die Koeffizienten der inneren Reibung des Salzsäuregases und seiner Gemische mit Wasserstoff bei einer Anzahl von Temperaturen bestimmt. Zugleich waren bekannte Vorstellungen und Formeln auf die Grenzen ihrer Anwendbarkeit zu untersuchen.

Betrachtet man die Molekeln als elastische Kugeln, die außer beim „Stoß“ keine Kräfte aufeinander ausüben, so ergibt sich daraus die für die Zustandsgleichung ausreichende erste Näherung $pv = nRT$, wohingegen die Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung aus dieser Vorstellung nicht richtig abgeleitet werden kann. Für die Abweichungen vom Gasgesetz hat man zwischen den nicht im Stoß befindlichen Molekeln wirksame Kräfte in Ansatz gebracht. Daraus läßt sich auch die häufig zur Darstellung der Temperaturabhängigkeit der inneren Reibung benutzte Sutherlandsche Formel ableiten.

Unter Beiziehung des Begriffs der *Persistenz*, das ist des Anteils an Bewegungsgröße *in der ursprünglichen Richtung*, den eine Molekel nach einem Stoß im Mittel beibehält, sind Formeln entwickelt worden, die das merkwürdige Verhalten von Gasgemischen (Maxima) darstellen sollen. Auf die Mangelhaftigkeit dieser Formeln, wie auf die Schwierigkeiten, die der Vorstellung von den zwischen den Molekeln wirkenden Kräften anhaften, werden wir weiter unten näher eingehen (s. S. 662). Die Art der Übertragung der Bewegungsgröße von einer Molekel auf eine andere ist durch die bisherige Persistenzbetrachtung noch nicht genügend erschöpft, weil auf die Form der Molekeln noch keine Rücksicht genommen wird. Gerade der Zusammenhang der inneren Reibung mit der Gestalt, dem Aufbau der Molekel und der Zahl ihrer Freiheitsgrade wird vielleicht einmal eines der interessantesten Probleme der kinetischen Gastheorie werden, wenn diese auch in der Berücksichtigung der individuellen Eigenschaften der Gase weiter fortgeschritten sein wird.

Doch können die Abweichungen vom Gasgesetz auch unter Absehen von zwischen den Molekeln wirksamen Kräften auf „mehr chemische" Ursachen zurückgeführt werden, indem man das Gas als ein Gemisch des Monomeren mit seinem Dimeren, Trimeren usw. auffaßt und die Mengen der jeweils vorhandenen Polymeren nach den Gesetzen der chemischen Dynamik berechnet. Mit anderen Worten, man schreibt den zwischen den Molekeln vorhandenen Kräften eine Wirksamkeit nur unter den Umständen zu, unter denen sie sich bei den gewöhnlichen chemischen Reaktionen betätigen können, nämlich bei sehr geringen Entfernungen, d. i. beim „Stoß".

Da es ein methodischer Fehler wäre, die innere Reibung der Gase von den übrigen Eigenschaften loszulösen, und da sie mit den Zustandseigenschaften, der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen, der Temperaturleitfähigkeit, der Diffusion und der Geschwindigkeit chemischer Gasreaktionen eine Erscheinungsgruppe von Eigenschaften bildet, die sich auf die gleichen Vorstellungen zurückführen lassen müssen, haben wir den Versuch unternommen, die Polymerenvorstellung, die sich bei der Zustandsgleichung bewährt hat, auf die innere Reibung anzuwenden.

In diesem Licht stellt jedes Gas ein Reaktionsgemisch dar, und die innere Reibung gewinnt Bedeutung für die chemische Kinetik durch die Möglichkeit, in die Einzelheiten des *einfachsten chemischen Vorgangs*, der Assoziation der Molekeln, mit Hilfe der Untersuchung eines mechanischen Vorgangs (eben der inneren Reibung) eindringen zu können.

I. Experimentelle Untersuchungen an Gemischen von H_2 und HCl.

§ 1. Versuchsmethode und Apparate.

Die Versuche wurden mit der Methode der Durchströmung durch kapillare Röhren ausgeführt mit dem von Weizel[1]) benutzten Apparat.

Die Kapillare bestand aus Glas. Da sie in einen Quecksilberthermostaten gebracht werden sollte, durfte ihre Länge 50 cm nicht überschreiten. Um aber in allen Fällen genügend große Versuchszeiten zu erhalten, wurden zwei Kapillare von je 43 cm Länge und 0,152 mm Radius hintereinander gelegt, die in ihrem weiteren Verbindungsstück U-förmig gebogen waren, so daß die Kapillaren nebeneinander lagen. Engere Kapillare sollten nicht verwendet werden, um die Gleitung möglichst klein zu halten.

Zur Einhaltung einer möglichst gleichmäßigen Temperatur wurde ein elektrisch geheizter Quecksilberthermostat in Form eines Liebigschen Kühlers verwendet. Der Regulierwiderstand war mit vorher ermittelten Temperaturmarken versehen. Hinter der Kapillare lag eine Trockenröhre und eine Absorptionsröhre für die Versuchsgase.

Zur Herstellung von Gasgemischen bekannter Zusammensetzung wurden zuerst Druck, Volumen und Temperatur der einzelnen Gase in zwei Gaspipetten geeigneter Konstruktion gemessen, und daraus die Molzahlen unter Berücksichtigung der Gasabweichungen berechnet. Als Sperrflüssigkeit diente hier wie in allen anderen Apparaten Hg. Durch Ineinanderdrücken und mehrfaches Hin- und Herströmenlassen in engen Röhren wurden die Gase gemischt.

Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und über auf 800° erhitztes Mg geleitet, um Sauerstoff und Stickstoff

1) M. Trautz und W. Weizel, Ann. d. Phys. 78. S. 306ff. 1925.

zu entfernen. Zur Reindarstellung des Salzsäuregases diente ein Auftropfentwickler (Trautz und Weizel, a. a. O.). Auf reines (durch Umfällen mit Salzsäure erhaltenes) mit reiner konzentrierter Salzsäure überschichtetes NaCl tropfte reine konzentrierte, durch Erhitzen luftfrei gemachte H_2SO_4. Das HCl wurde zur Entfernung etwa aus HNO_3-Spuren entstandener Chlorspuren mit einer Lösung von $SnCl_2$ in konzentrierter Salzsäure gewaschen, dann durch $CaCl_2$ und ein System von Schwefelsäureröhren getrocknet.

§ 2. Berechnung der Messungen.

Bedeutet dl ein Längenelement der Kapillaren, dp den Druckabfall über dieses Längenelement im Zeitelement dt, dv das im Zeitelement dt durch das Kapillarenelement hindurchgeströmte Volumen, η den Reibungskoeffizienten des Gases, und ϱ den Radius der Kapillaren in dl, so gilt im kreiszylindrischen Rohr nach Poiseuille die Beziehung:

$$dv = \frac{\pi}{8}\frac{\varrho^4}{\eta}\frac{dp}{dl}dt.$$

Darf man das Gas als ein ideales betrachten und bedeute v die Molzahlgeschwindigkeit, T_0 die Temperatur der Kapillaren, so ist:

$$\frac{vRT_0}{p} = \frac{\pi\varrho^4}{8\eta}\frac{dp}{dl};$$

v ist über das ganze Rohr konstant.

Durch Integration erhält man:

$$vRT_0\int\frac{dl}{\varrho^4} = \frac{\pi}{8\eta}\frac{p^2 - p_0^2}{2};$$

$\int\frac{dl}{\varrho^4}$ kann man gleich $\frac{L}{\varrho^4}$ setzen, wenn alle Versuche mit dem gleichen Rohr angestellt sind, und erhält

$$vRT_0\frac{L}{\varrho^4} = \frac{\pi}{8\eta}\frac{p^2 - p_0^2}{2}.$$

Nun kann man über den ganzen Versuch integrieren und erhält:

$$\int_{p_a}^{p_e}\frac{p}{p^2 - p_0^2}dv = \frac{T}{T_0}\frac{\pi\varrho^4}{8\eta L}\cdot t,$$

wobei T die Temperatur des Ausflußapparats, T_0 die der

Kapillaren, p_a und p_e die Drucke im Ausflußapparat zu Beginn und am Ende des Versuchs, p_0 der jeweilige Barometerstand, p der Druck im Ausflußapparat als Variable mit der Zeit, und t die Versuchsdauer ist.

Bei allen Versuchen hat das Integral auf der linken Seite den gleichen Wert, so daß man für Relativmessungen setzen kann:

$$\left[\frac{Tt}{T_0\eta}\right]_1 = \left[\frac{Tt}{T_0\eta}\right]_2 = \ldots\ldots = \left[\frac{Tt}{T_0\eta}\right]_n;$$

An den nach dieser Formel berechneten Versuchen sind noch Korrektionen anzubringen und zwar:

1. Die Hagenbachsche Korrektion für die kinetische Energie des Gasstroms. Sie berechnet sich in Sekunden nach der Formel:

$$\tau = 0{,}02\,\frac{\delta_0}{t\varrho^4}$$

und in Promillen:

$$20 \cdot \frac{\delta_0}{t^2\varrho^4}.$$

2. Für die Ausdehnung des Glases 0,025% pro 10°.

3. Für Schwankungen des Barometerstands ist pro 1 mm über 760 mm 0,017% zu addieren.

4. Für die Abweichungen vom Gasgesetz ($pv = RT$). Die Korrektion beträgt in Promille

$$K = \frac{2}{3}\,\frac{A_0}{RT_0} \cdot D - \frac{A}{RT}\,C,$$

wobei

$$A_0 = b_0 - \frac{a_0}{RT_0}, \quad A = b - \frac{a}{RT}, \quad C = 980 + 1{,}5\,(p_0 - 760),$$
$$D = 1240 + 2(p_0 - 760)$$

und a, b, a_0, b_0 die van der Waalsschen Größen bei den Temperaturen T und T_0 sind. Diese werden bei reinen Gasen nach den von van Laar gegebenen Beziehungen berechnet:

$$a = a_k \varphi e^{\frac{T_k}{T}-1}; \quad b = b_k \varphi e^{\frac{T_k}{T}-1};$$

bei Gemischen aus den Größen für die reinen Komponenten nach den Formeln[1]):

1) M. Trautz und O. Emert, Ztschr. f. anorg u. allg. Chem. 150. S. 277—303. 1925.

$$a = a_{11}x^2 + 2x(1-x)\sqrt{a_{11}a_{22}} + (1-x)^2 a_{22}$$

$$b = b_{11}x^2 + 2x(1-x)\left(\sqrt[3]{b_{11}} + \sqrt[3]{b_{22}}\right)^3 + (1-x)^2 b_{22}.$$

§ 3. Versuche.

Tabelle 1 enthält die Ausrechnung der Zusammensetzungen der Gasgemische. Die Molzahl des Wasserstoffs wird nach dem einfachen Gasgesetz, die des Salzsäuregases unter Berücksichtigung der Gasabweichungen berechnet. Ist n_0 die wahre Molzahl und n die nach dem Gasgesetz berechnete, so gilt die Beziehung:

$$n_0 = n\left(1 + \frac{Ap}{RT}\right),$$

wenn unter

$$A = b - \frac{a}{RT}$$

zu verstehen ist. Die Prozente sind Molprozente. In Tab. 2 bedeuten p_0 den Barometerstand, T Temperatur des Ausflußapparats, T_0 die der Kapillaren, t die Durchlaufszeit, t_0 die auf geeignete Temperatur des Ausflußapparats (12 u. 13°) und geeignete mittlere Temperaturen der Kapillaren umgerechneten Durchlaufszeiten. Diese Umrechnung haben wir vorgenommen, um die Reproduzierbarkeit der Versuche zu kontrollieren. Die Mittelwerte wurden von t_0 genommen. An diesen wurden dann in Tab. 3 die Korrektionen angebracht, und aus der erhaltenen korrigierten Zeit (t_0 korr.) die Reibungskoeffizienten berechnet. Die gemessenen Koeffizienten wurden entweder durch lineare Interpolation oder nach der Sutherlandschen Formel auf die Temperaturen von 21°, 54°, 99°, 154°, 200° 250° umgerechnet (Tab. 4); die Werte für diese Temperaturen wurden in isotherme Reibungskoeffizient-Molenbruchdiagramme eingezeichnet (Figg. 1 u. 2). In den Tabb. 5a, 5b und 5c sind die beobachteten Reibungskoeffizienten mit den nach der Sutherlandschen Formel berechneten verglichen. (5a Salzsäuregas, 5b Wasserstoff, 5c Wasserstoff nach Trautz und Weizel).

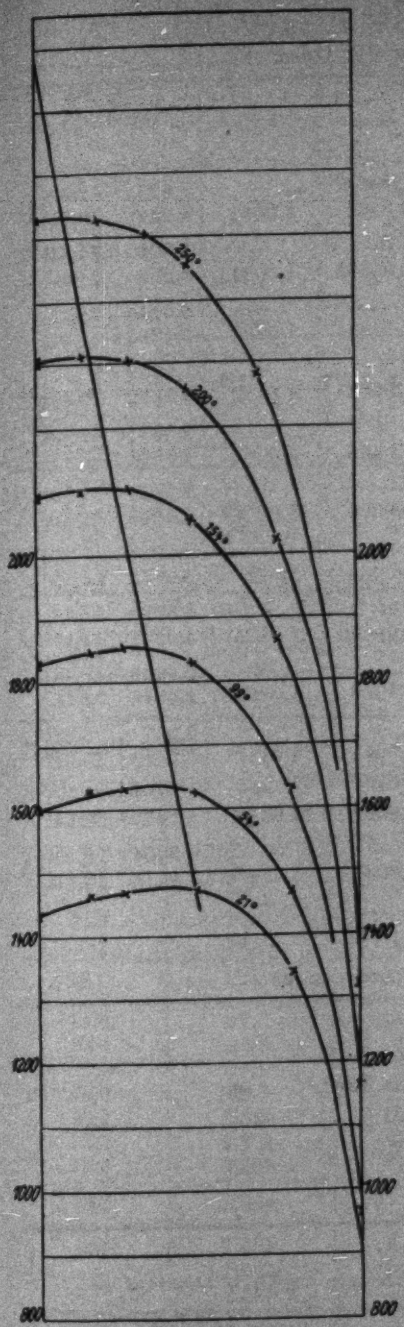

250°
200°
150°
99°
54°
21°
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800

Fig. 1.

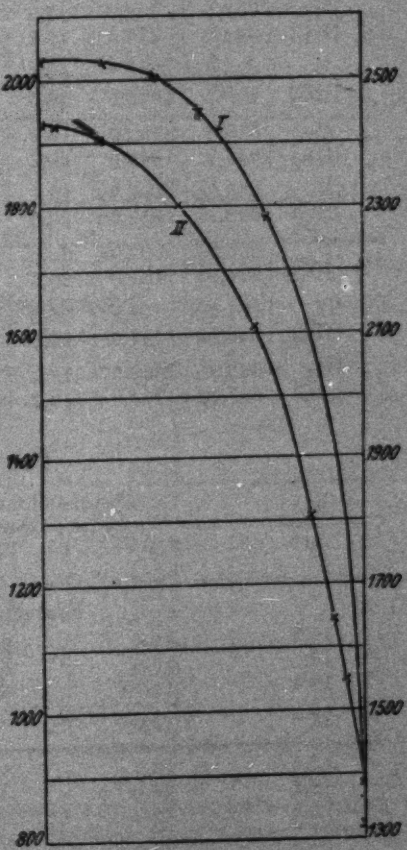

I
II
2000
1900
1500
1100
1200
1000
800
2500
2300
2100
1900
1700
1500
1300

Fig. 2.

Tabelle 1.

Zusammensetzung der Gemische.

Gemisch		Vol. ccm	Druck mm	Temp. C	$-A$	n_0/n	$n \cdot 10^3$	%	
1	H_2	657,0	1506,2	19,6	—	—	4,978	79,69	1
	HCl	644,0	390,9	19,7	0,0065	1,0031	1,269	20,31	
2	H_2	656,8	1524,0	21,2	—	—	5,008	75,91	2
	HCl	645,3	490,6	21,4	0,00635	1,00877	1,589	24,09	
3	H_2	652,2	613,4	19,3	—	—	2,0145	28,21	3
	HCl	650,2	1549,5	19,7	0,0064	1,0120	5,1269	71,79	
4	H_2	653,5	587,7	17,5	—	—	1,9459	30,11	4
	HCl	651,4	1435,3	20,0	0,00645	1,0112	4,7492	69,89	
5	H_2	654,1	776,6	19,4	—	—	2,5391	49,59	5
	HCl	648,0	786,1	19,6	0,0065	1,00624	2,5808	50,41	
6	H_2	652,5	772,8	19,3	—	—	2,5391	50,50	6
	HCl	648,2	752,4	19,6	0,0065	1,00596	2,4678	49,50	
7	H_2	650,6	354,3	19,0	—	—	1,1618	17,80	7
	HCl	650,7	1618,5	19,5	0,0065	1,0128	5,3673	82,20	
8	H_2	649,9	252,0	19,9	—	—	0,8230	15,83	8
	HCl	647,7	1331,9	20,2	0,00645	1,0105	4,3761	84,17	
9	H_2	658,05	752,79	22,7	—	—	2,6846	48,22	9
	HCl	648,27	816,56	23,0	0,0063	1,00625	2,8828	51,78	
10	H_2	655,23	822,08	20,0	—	—	2,959	36,88	10
	HCl	654,21	1401,0	20,3	0,00641	1,0110	5,0643	63,21	
11	H_2	651,52	373,2	20,2	—	—	1,3289	20,52	11
	HCl	648,56	1437,3	20,5	0,00655	1,0113	5,1470	79,48	
12	H_2	662,36	1642,6	19,0	—	—	5,9704	70,09	12
	HCl	647,88	714,0	19,2	0,0065	1,00566	2,5478	29,91	

Tabelle 2.

Durchströmungsmessungen.

T	T_0	t	t_0	p_0
		Versuchsgas Luft.		
12,7	16,3	421,0	422,3	747
12,5	16,4	421,5	422,2	
12,4	16,45	422,0	422,5	
12,0	16,4		422,3	747
12,4	22,1	434,9	435,2	758
12,4	22,0	434,6	435,1	
12,3	22,0	434,7	435,1	
12,0	22,0		435,1	758

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	T_0	t	t_0	p_0
		Versuchsgas Luft.		
12,8	52,7	518,8	518,7	758
12,4	52,6	517,6	518,0	
12,2	52,5	518,0	518,4	
12,0	52,5		518,4	758
12,3	100,1	655,8	656,4	758
12,2	100,1	656,3	656,8	
12,2	100,2	656,9	657,0	
12,0	100,1		656,8	758
12,2	198,9	979,2	978,9	758
12,2	198,6	978,0	978,7	
12,2	198,3	976,7	978,4	
12,0	198,6		978,7	758
13,3	249,1	1156,1	1157,3	751,1
13,3	249,1	1156,0	1157,2	
13,5	249,5	1156,0	1156,8	
13,0	249,1		1157,1	751,1
		Versuchsgas Wasserstoff.		
12,2	20,4	211,7	211,8	750
12,1	20,4	210,6	210,6	
12,0	20,4	210,0	210,0	
12,0	20,4	209,7	209,7	
12,0	20,4	209,7	209,7	
12,1	20,45	209,5	209,4	
12,0	20,4		209,7	750
14,0	27,0	218,2	219,0	759
14,0	26,9	218,0	219,2	
14,0	26,8	217,1	218,2	
13,9	26,7	216,4	217,6	
13,9	26,6	216,2	217,4	
13,9	26,5	215,9	217,3	
13,9	26,3	215,6	217,3	
13,0	27,0		217,4	759

Die ersten Versuche, die nach denen mit HCl ausgeführt worden waren, sind etwas zu hoch, was wir auf Bildung einer Adsorptionshaut zurückführen, die jedoch leicht abgeblasen wird.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	T_0	t	t_0	p_0
		Versuchsgas Wasserstoff.		
12,2	53,1	251,2	251,2	750
12,1	53,0	250,8	250,9	
12,1	52,9	250,6	250,8	
12,0	53,0		251,0	750
13,1	101,2	315,7	315,8	759
13,1	101,2	314,4	314,8	
13,0	100,7	313,9	314,6	
13,0	100,3	313,4	314,5	
13,0	101,0		314,6	759
13,5	199,2	461,5	462,3	759
13,3	199,6	462,9	462,8	
13,2	199,3	462,4	462,5	
13,0	199,0		462,5	759
12,8	155,9	395,2	395,5	759
12,8	156,1	395,4	395,4	
12,9	156,1	395,0	395,1	
13,0	156,0		395,3	759
13,6	250,5	548,3	549,1	759
13,4	250,3	548,0	548,8	
13,5	250,3	547,8	548,7	
13,0	250,3		548,9	759
		Versuchsgas HCl		
12,45	20,5	338,5	339,0	750
12,2	20,5	339,0	339,2	
12,2	20,5	339,0	339,2	
12,0	20,5		339,1	750
12,8	23,3	346,1	346,2	742,8
12,7	23,1	345,4	345,9	
12,6	23,0	345,0	347,7	
12,5	22,7	344,6	345,9	
12,0	23,0		345,9	742,8
12,2	53,25	419,3	419,8	750
12,5	52,9	418,8	419,5	
12,1	52,4	417,8	419,6	
12,0	53,0		419,5	750

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	T_0	t	t_0	p_0
		Versuchsgas HCl.		
12,0	98,8	546,2	545,9	750
12,0	98,6	547,1	546,0	
12,0	98,1	546,8	547,0	
12,0	98,0		546,4	750
13,05	151,1	707,8	708,1	756,5
13,15	151,2	707,1	707,8	
13,15	151,3	707,3	707,4	
13,2	151,35	707,3	707,3	
13,0	151,0		707,7	756,5
Der erste Wert war nach Luft gemessen und wurde verworfen.				
12,7	201,8	880,0	883,7	746,5
12,75	202,0	880,4	883,6	
12,85	202,1	880,8	883,9	
12,0	202,0		883,7	746,5
13,4	250,6	1057,4	1060,3	759
13,1	250,8	1059,6	1060,9	
13,2	251,3	1061,4	1061,1	
13,5	251,7	1062,0	1061,3	
13,0	251,0		1060,9	759
		Versuchsgas Gemisch 1		
12,2	19,85	314,6	314,7	749
12,3	19,85	314,5	314,6	
12,3	19,85	314,5	314,6	
12,0	19,85	314,6	314,6	749
12,1	57,1	391,3	389,2	749
12,1	56,2	389,7	389,5	
12,25	55,7	388,5	389,6	
12,0	56,0		389,4	749
12,05	100,0	487,4	487,8	749
12,1	100,0	487,3	487,7	
12,15	100,0	487,1	487,8	
12,0	100,0	487,8	487,8	749

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	T_0	t	t_0	p_0
		Versuchsgas Gemisch 2		
12,5	157,5	644,2	645,3	746,5
12,5	157,5	645,0	646,1	
12,2	157,2	645,0	645,9	
12,0	157,3		645,7	746,5
12,2	199,3	761,2	763,5	746,5
12,5	200,5	764,1	764,8	
12,4	200,8	765,3	765,0	
12,5	201,2	765,3	764,5	
12,0	200,0		764,8	746,5
		Versuchsgas Gemisch 3		
12,05	17,1	339,5	339,6	747
12,05	17,1	338,8	338,9	
12,05	17,15	339,0	339,0	
12,0	17,1		338,8	747
12,2	50,1	418,6	418,8	747
12,5	49,8	417,5	418,9	
12,7	49,5	417,0	419,4	
12,0	50,0		419,0	747
10,3	99,3	554,4	554,7	747
10,2	99,2	554,0	554,4	
10,15	99,1	553,7	554,1	
12,0	99,0		554,4	747
		Versuchsgas Gemisch 4		
12,0	152,8	715,5	715,5	745,5
11,9	152,8	715,1	715,0	
11,8	152,8	715,5	715,3	
12,0	152,6		715,3	745,5
11,8	200,0	872,8	873,4	745,5
12,0	200,3	875,1	874,8	
12,2	197,2	863,3	862,8	
12,0	200,0		874,1	745,5
12,0	197,0		862,8	745,5

Der erste Mittelwert wurde aus den beiden ersten Werten berechnet.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	T_0	t	t_0	p_0
		Versuchsgas Gemisch 5		
12,05	23,3	352,6	352,7	749
12,0	23,1	352,8	353,3	
12,0	23,3		353,0	749
12,2	51,15	418,8	419,2	749
12,1	50,8	418,6	419,5	
12,2	50,6	417,5	418,9	
12,0	51,0		419,2	749
		Versuchsgas Gemisch 6		
12,3	98,9	545,5	546,0	748
12,2	98,9	544,7	545,1	
12,2	98,8	545,5	545,9	
12,2	99,4	546,4	545,4	
12,0	98,7		545,6	748
12,2	154,6	702,8	703,3	748
12,2	154,6	702,7	703,2	
12,15	154,7	702,9	703,4	
12,0	154,4		703,3	748
		Versuchsgas Gemisch 7		
12,4	21,9	348,0	348,5	750,5
12,4	21,9	347,8	348,3	
12,4	21,9	347,9	348,4	
12,0	21,9		348,4	750,5
12,6	50,5	417,8	417,6	750,5
12,55	50,1	417,0	417,8	
12,9	49,4	417,9	417,9	
12,0	50,0		417,8	750,5
12,9	99,2	550,6	552,3	750,5
12,9	98,9	550,4	553,1	
12,9	99,0	550,0	552,8	
12,0	99,0		552,7	750,5

Tabelle 2 (Fortsetzung).

T	T_0	t	t_0	p_0
		Versuchsgas Gemisch 8		
12,1	151,0	709,5	709,1	750,5
12,2	151,0	709,5	709,4	
12,2	151,2	710,2	710,1	
12,0	150,8		709,5	750,5
12,3	197,5	866,0	869,3	750,5
12,2	198,7	871,7	870,6	
12,3	198,2	869,2	870,1	
12,0	198,0		870,0	750,5
		Versuchsgas Gemisch 9		
13,7	200,0	850,8	853,4	754
13,6	199,9	848,7	850,3	
13,6	199,9	849,1	851,7	
13,0	200,0		851,8	754
13,4	250,2	1019,7	1021,4	754
13,6	250,1	1118,8	1020,6	
13,6	250,5	1020,3	1021,3	
13,7	250,6	1020,3	1022,0	
13,0	250,2		1021,4	754
		Versuchsgas Gemisch 10		
13,7	252,1	1049,6	1052,7	751
13,6	252,3	1051,1	1053,3	
13,5	252,7	1052,6	1053,2	
13,0	252,3		1053,1	751
		Versuchsgas Gemisch 11		
14,1	250,8	1052,7	1054,3	751
13,9	249,4	1049,1	1053,9	
13,7	249,7	1051,3	1054,3	
13,5	249,8	1051,9	1054,5	
13,4	249,5	1052,4	1055,4	
13,0	250,0		1054,6	751
		Versuchsgas Gemisch 12		
13,5	249,8	944,2	946,5	751,5
13,4	250,0	945,3	946,6	
13,4	250,1	946,2	947,2	
13,3	250,5	947,2	946,7	
13,5	250,6	948,1	948,0	
13,0	250,0		947,0	751,5

Tabelle 3.

Zusammenfassung der Mittelwerte.

I. Versuchsreihe mit Luft.

T	T_0	t_0	p_0	Korrektionen in Promille				t_0 red.	$\eta \cdot 10^7$
				Hagenb.	Glas	Gasabw.	Barom.		
12,0	16,4	422,3	747	− 2,5	—	—	— 2,2	420,3	1815
	22	486,3	758	− 2,5	—	—	— 0,3	435,1	1843
	51,5	519,1	758	− 1,3	+ 0,3	—	— 0,3	518,4	1990
	100,1	658,3	758	− 1,1	+ 2,0	—	— 0,3	658,8	2205
	198,6	975,1	758	− 0,5	+ 4,5	—	— 0,3	978,7	2606
13,0	249,1	1157,1	751,5	− 0,3	+ 5,75	—	— 1,4	1161,6	2791

II. Versuchsreihe mit Wasserstoff.

12,0	20,4	209,7	750	− 0,3	—	—	− 1,7	209,3	891
13,0	27,0	217,4	759	− 0,3	—	—	—	217,3	908
12,0	53,0	251,0	750	− 0,2	+ 0,3	—	− 1,7	250,7	961
13,0	101,0	314,6	759	—	+ 2,0	—	—	315,2	1057
	156,0	395,3	759	—	+ 2,7	—	—	396,4	1159
	199,0	462,5	759	—	+ 4,5	—	—	464,6	1234
	250,3	548,9	759	—	+ 5,75	—	—	552,0	1323

III. Versuchsreihe mit Salzsäure.

12,0	20,5	339,1	750	− 5,0	—	− 2,1	− 1,7	336,1	1431
	23,0	345,9	742,8	− 4,8	—	− 2,2	− 2,9	342,4	1445
	53,0	419,5	750	− 3,3	+ 0,3	− 4,0	− 1,7	416,1	1595
	98,0	546,4	750	− 1,9	+ 2,0	− 5,6	− 1,7	542,5	1827
13,0	151,0	707,7	756,5	− 1,2	+ 3,3	− 7,0	− 0,6	703,8	2081
12,0	202,0	883,7	746,5	− 0,7	+ 4,5	− 7,2	− 2,3	878,7	2312
13,0	251,0	1060,9	759	− 0,6	+ 5,75	− 7,3	—	1058,6	2534

Tabelle 3 (Fortsetzung).

IV. Gemische von Salzsäure und Wasserstoff.

% H	T	T_0	t_0	p_0	Korrektionen in Promille				t_0 red.	$\eta \cdot 10^7$
					Hagenb.	Glas	Gasabw.	Barom.		
79,69	12,0	19,85	314,6	749	− 1,6	—	—	− 1,9	313,5	1338
79,69	12,0	56,0	389,4	749	− 1,1	+ 0,8	—	− 1,9	388,5	1476
79,69	12,0	100,0	487,8	549	− 0,7	+ 2,0	—	− 1,9	487,5	1638
75,91	12,0	157,3	645,7	746,5	− 0,5	+ 3,5	—	− 2,3	646,2	1877
75,91	12,0	200,0	764,8	746,5	− 0,3	+ 4,5	—	− 2,3	766,2	2024
28,21	12,0	17,1	338,8	747	− 3,7	—	− 0,7	− 2,2	336,6	1450
28,21	12,0	50,0	419,0	747	− 2,4	+ 0,7	− 1,5	− 2,2	416,7	1612
28,21	12,0	99,0	554,4	744	− 1,4	+ 2,0	− 2,3	− 2,2	552,3	1855
30,11	12,0	152,6	715,3	745,5	− 0,8	+ 3,3	− 3,5	− 2,5	712,8	2093
30,11	12,0	200,0	874,1	745,5	− 0,5	+ 4,5	− 3,8	− 2,5	872,1	2304
30,11	12,0	197,0	862,8	745,5	− 0,6	+ 4,5	− 3,8	− 2,5	860,8	2289
49,59	12,0	23,3	353,0	749	− 2,6	—	− 0,3	− 1,9	351,3	1482
49,59	12,0	51,0	419,2	749	− 1,8	+ 0,7	− 0,9	− 1,9	417,6	1611
50,50	12,0	98,7	545,6	748	− 1,1	+ 2,0	− 1,5	− 2,0	544,2	1830
50,50	12,0	154,4	703,3	748	− 0,6	+ 3,4	− 1,7	− 2,0	702,7	2055
17,80	12,0	21,9	348,4	750,5	− 4,0	—	− 1,5	− 1,6	345,9	1466
17,80	12,0	50,0	417,8	750,5	− 2,8	+ 0,7	− 2,6	− 1,6	415,2	1606
17,80	12,0	99,0	552,7	750,5	− 1,6	+ 2,0	− 3,7	− 1,6	550,0	1848
15,83	12,0	150,8	709,5	750,5	− 1,0	+ 3,4	− 4,9	− 1,6	706,6	2084
15,83	12,0	198,0	870,0	750,5	− 0,7	+ 4,5	− 5,2	− 1,6	867,4	2302
48,22	13,0	200,0	851,8	754	− 0,4	+ 4,5	− 1,9	− 1,0	852,8	2261
48,22	13,0	250,2	1021,4	754	− 0,3	+ 5,75	− 2,0	− 1,0	1023,9	2455
36,88	13,0	252,3	1053,1	751	− 0,4	+ 5,75	− 3,1	− 1,5	1053,9	2516
20,52	13,0	250,0	1054,6	751	− 0,5	+ 5,75	− 4,9	− 1,5	1053,6	2527
70,09	13,0	250,0	947,0	751,5	− 0,2	+ 5,75	—	− 1,4	951,0	2281

Tabelle 4.

			21°			
% H	100	79,69	49,58	28,21	17,8	0
$10^7 \cdot \eta$	895	1342	1471	1469	1461	1434
			54°			
% H	100	79,69	49,08	28,21	17,8	0
	968	1472	1625	1632	1626	1600
			99°			
% H	100	79,69	49,08	28,21	17,8	0
	1055	1629	1831	1855	1848	1832
			154°			
% H	100	75,91	49,08	30,11	15,83	0
	1163	1866	2053	2104	2099	2095
			200°			
% H	100	75,91	48,22	30,11	15,83	0
	1248	2024	2261	2304	2311	2303
			250°			
% H	100	70,09	48,22	36,88	20,53	0
	1322	2281	2454	2507	2527	2530

Tabelle 5a.

Temperatur	Salzsäuregas	
	beobachtet	berechnet
21,0	1434	1442
54,0	1600	1606
99,0	1832	1829
154,0	2093	2093
200,0	2303	2306
250,0	2530	2530

Die Sutherlandsche Konstante wurde aus den beiden fettgedruckten Werten zu 362 berechnet. Die Übereinstimmung zwischen Formel und Beobachtung ist erträglich. Ein Abweichen der beobachteten Werte nach oben im kritischen Gebiet wurde nicht gefunden, eher könnte man das Umgekehrte aus der Tafel entnehmen. Dies würde aber bei der beträchtlichen Extrapolation eine Überschätzung der Genauigkeit der Bestimmung der Sutherlandschen Konstanten bedeuten. Vielleicht ward bei den Beobachtungen an Schwefeldioxyd kleinen Abweichungen im extrapolierten Gebiet zu großes Gewicht beigelegt, wenn auch wohl die Abweichungen daselbst die Fehler bei der Extrapolation um etwa das dreifache überschreiten.

Zieht man in Rücksicht, daß die Zimmertemperatur bei Salzsäuregas nur wenig unter der kritischen Temperatur liegt, so kann die gute Übereinstimmung nicht wundernehmen.

Tabelle 5b.

Temperatur	Wasserstoff	
	beobachtet	berechnet
21,0	895	895
54,0	963	965
99,0	1055	1056
154,0	1163	1158
200,0	1243	1239
250,0	1322	1322

Aus den fettgedruckten Werten berechnet sich die Konstante zu 83,7.

Tabelle 5c.

Temperatur	Wasserstoff	
	beobachtet	berechnet
17,0	888	888
45,0	945	948
70,0	994	999
92,0	1037	1040
124,0	1102	1104
159,0	1169	1167
199,0	1237	1237

Aus den fettgedruckten Werten berechnet sich die Konstante zu 81,2. Anscheinend ist der Wert 888 zu hoch, denn er stimmt nicht mit unseren Werten überein, auch würde mit einem niedrigeren Wert bei 17° die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten sich verbessern. Die Konstante würde sich etwas erhöhen. Kleint hat die Konstante zu 91 bestimmt, was aber weder mit diesen noch mit gemessenen Zahlen von anderen Beobachtern übereinstimmt. Die Genauigkeit der Konstanten ist bei Wasserstoff größer als bei Salzsäure.

§ 4. Ergebnisse der Messungen.

Die Übereinstimmung der Messungen untereinander ist sehr gut. Die Schwankungen der gemessenen Werte überschreiten 0,1 Proz. nur wenig und halten sich fast ausnahms-

los innerhalb 0,2 Proz. Nur bei Wasserstoff werden sie wegen der kurzen Versuchsdauer etwas größer. Gegenüber Hrn. Weizels Messungen an Wasserstoff sind die vorliegenden Werte etwas kleiner und stimmen besser mit den in Halle gemessenen Zahlen überein. Wir schreiben dies dem Umstand zu, daß die Verunreinigungen, die Hr. Weizel in seinem Wasserstoff vermutete, doch nicht ausschließlich aus Edelgasen bestanden. Diese Verunreinigungen konnten wir offenbar durch Erhöhung der Temperatur im Magnesiumrohr auf 700° entfernen. Wenn auch eine geringe Verunreinigung nicht von sehr großer Bedeutung ist, wäre doch elektrolytische Darstellung des Wasserstoffs vorzuziehen.

Die Gleitung wurde bei der Berechnung der Reibungskoeffizienten nicht berücksichtigt, da ihr Einfluß bei der relativen Weite der Kapillaren (0,152 mm) nur gering ist. Er beträgt im ungünstigsten Fall bei Wasserstoff 0,3 Proz., wenn man den Gleitungskoeffizienten gleich der mittleren freien Weglänge setzt. Eine einfache Übertragung der Ergebnisse von Gleitungsmessungen bei niederen Drucken auf Drucke von etwa 1 Atmosphäre erschien uns zu unsicher. Nötigenfalls läßt sich auf Grund unserer Angaben noch nachträglich eine Gleitungskorrektion an unseren Zahlen anbringen.

Wie sich aus den Tabb. 5a bis 5c ergibt ist die Temperaturabhängigkeit bei Wasserstoff, wie bei Salzsäuregas durch die Sutherlandsche Formel darstellbar. Für Wasserstoff wurde der Wert der Konstanten aus den vorliegenden Messungen zu 83,7, aus Hrn. Weizels Messungen zu 81,2, für Salzsäuregas aus den Beobachtungen bei 250° und 150° zu 362 ermittelt. Dieser Wert stimmt recht gut zu der Erfahrung, daß die Sutherlandschen Konstanten ungefähr proportional mit der kritischen Temperatur ansteigen. Das schon erwähnte Übereinstimmen der Reibungskoeffizienten der Salzsäure mit der Sutherlandschen Formel noch bis 30° unter der kritischen Temperatur hängt vielleicht mit der geringen Neigung der Salzsäure zur Assoziation zusammen. Die stärksten Abweichungen von der Formel sind bisher von Hrn. Zimmer am Äthylen beobachtet worden, einem stark assoziierenden Gas.

Die Isothermen im Reibungskoeffizienten-Molenbruchdiagramm zeigen bei tieferen Temperaturen ein ausgeprägtes

Maximum, das sich bei höheren Temperaturen verflacht und bei 250° kaum noch zu bemerken ist. Bei dieser Temperatur wurde ein Gemisch, das einen höheren Reibungskoeffizienten als die Salzsäure zeigt, nicht mehr gemessen, doch läßt sich aus dem Kurvenbild vermuten, daß ein Gemisch mit wenigen Prozent Wasserstoff noch ein kleines Maximum zeigen wird. Ein Vergleich der Salzsäurekurve bei 250° mit der von Hrn. Kleint[1]) bei Zimmertemperatur gemessenen Kurve für Sauerstoff läßt eine große Ähnlichkeit erkennen. (Fig. 2.) Dabei müßte die Temperatur der Salzsäure noch etwa 100° höher sein, damit sie mit Sauerstoff im gleichen korrespondierenden Zustand wäre. Das Bild beider Kurven fiele dann noch ähnlicher aus. Die *Proportionalität der Erhöhung des Reibungskoeffizienten zum Molenbruch des Wasserstoffs* ist nur bei niederen Temperaturen, bei gut ausgeprägtem Maximum vorhanden und verliert sich mit der Abnahme des Maximums. Die Verbindungslinie der Maxima ergibt ebenso wie bei Wasserstoff-Schwefeldioxydgemischen eine gerade Linie, die die Salzsäureachse ungefähr in dem Punkt schneidet, wo das Maximum verschwindet und ein geringer Wasserstoffzusatz keinen Einfluß auf den Reibungskoeffizienten hat. Sollte sich diese Beobachtung an weiteren Gasen bestätigen lassen, so kann sie vielleicht als Regel zur Auffindung dieses Punktes dienen, der wohl für die Vergleichung der Gase eine Bedeutung haben muß. Er liegt bei der Salzsäure bei etwa 310° und der Reibungskoeffizient der Salzsäure beträgt dort etwa 0,0002800. Die Messungen bestätigen die Vermutung, daß die Maxima im Mischungsdiagramm bei höheren Temperaturen verschwinden und sich bei tiefen Temperaturen schärfer ausprägen bzw. bei diesen Temperaturen bei solchen Gaspaaren erst entstehen, die sie bei höheren Temperaturen nicht zeigen.

II. Bearbeitung fremder Untersuchungen.

§ 5. Korrektionen für die Gasabweichungen an früher gemessenen Reibungskoeffizienten.

Zur Berechnung der Reibungskoeffizienten aus Durchströmungsversuchen wird in der Literatur immer die von O. E. Meyer entwickelte Formel:

1) Diss. Halle 1904.

$$v_1 = \frac{\pi}{8} \frac{\varrho^4}{\eta L} \frac{p_1^2 - p_2^2}{2p}$$

verwendet. Bei ihrer Ableitung ist aber auf die Unidealität der Gase keine Rücksicht genommen; da bei den sonst sehr genauen, an der Universität Halle gemachten Untersuchungen über die innere Reibung eine solche Korrektion noch nachträglich möglich ist, haben wir für die dort benutzte Versuchsanordnung den Korrektionsfaktor berechnet und die Werte verbessert. Für die freundliche Überlassung dieser Arbeiten sagen wir Hrn. Geh. Rat Mie unseren besten Dank. Als Zustandsgleichung benützen wir die van der Waalsche Gleichung

$$\left(p + \frac{a n^2}{v^2}\right)\left(\frac{v}{n} - b\right) = RT.$$

Die Größen a und b dürfen allerdings nicht als konstant angesehen werden, sondern müssen nach den von van Laar angegebenen Beziehungen

$$a = \varphi a_k e^{\frac{T_k}{T} - 1}, \qquad b = \varphi b_k e^{\frac{T_k}{T} - 1}$$

berechnet werden.

Ist v die Molzahlgeschwindigkeit im Rohr, so erhält man leicht

$$v = \frac{\pi \varrho^4}{8 \eta L}\left[\frac{p_1^2 - p_2^2}{2RT'} - \frac{b' - \frac{a'}{RT'}}{3R^2 T'^2}(p_1^3 - p_2^3)\right]$$

(vgl. Trautz und Weizel a. a. O.). Zuletzt ergibt sich unter Vernachlässigung aller kleinen Größen zweiter Ordnung:

$$\text{für } B = RT, \qquad B' = RT',$$
$$A = b - \frac{a}{RT}, \qquad A' = b' - \frac{a'}{RT'}$$

die Gleichung:

$$p_1 \frac{dv}{dt} = \frac{\pi \varrho^4}{8 \eta L}\left[\frac{p_1^2 - p_2^2}{2B'} - \frac{A'}{3B'^2}(p_1^3 - p_2^3)\right](RT + Ap_1).$$

Da p_1 und p_2 während des Versuchs konstant blieben, kann man integrieren und erhält, wenn man kleine Größen zweiter Ordnung vernachlässigt:

$$p_1 v = \frac{\pi \varrho^4 t}{8 \eta L}\left[\frac{(p_1^2 - p_2^2)T}{2T'} - \frac{A'T(p_1^3 - p_2^3)}{2RT'^2} + \frac{(p_1^2 - p_2^2)Ap}{2B'}\right].$$

Da die Werte bei Vernachlässigung des Korrektionsgliedes nach der Formel:

$$p_1 v = \frac{\pi \varrho^4 t}{8 \eta_0 L} \frac{(p_1^2 - p_2^2) T}{2 T'}$$

berechnet waren, beträgt die relative Korrektion:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{A p_1}{B} - \frac{2 A'}{3 B'} \left(p_1 + p_2 - \frac{p_1 p_2}{p_1 + p_2} \right),$$

wenn η_0 der unkorrigierte, η der korrigierte Reibungskoeffizient ist. Wie sich aus den Tabellen ergibt, bedürfen die von den Herren Schulze[1]), Markowski[2]), Kleint[3]), Tänzler[4]) und Schierloh[5]) gemessenen Werte keiner Korrektion, denn die Idealität der in diesen Arbeiten behandelten Gase wie auch die Versuchsbedingungen sind denen bei den Versuchen von Hrn. Markowski mit Sauerstoff, für die wir die Abweichungskorrektion berechnet haben, sehr ähnlich. Auch die Messungen an Helium bedürfen keiner Verbesserung. Bei den Messungen am Wasserstoff ist nur der Wert bei $-195°$[6]) um ein Promille zu erhöhen. Dagegen müssen an den Werten bei diesen Temperaturen für Argon, Sauerstoff, Äthylen und Kohlenoxyd der Herren Kopsch[7]), Völker[8]) und Zimmer[9]) beträchtliche Korrektionen angebracht werden.

Von Interesse ist, daß die korrigierten Werte η durchwegs größer sind als die unkorrigierten. Da die beobachteten Reibungskoeffizienten bei diesen Temperaturen schon fast stets größer sind, als sie sich nach der Sutherlandschen Formel berechnen, wird die Diskrepanz zwischen beobachteten und berechneten Werten durch die Korrektion für die Gasabweichungen noch verschärft.

Von Wichtigkeit erscheint auch, daß die Unidealität des Heliums auch bei den tiefsten Beobachtungstemperaturen nicht imstande ist, eine Korrektion am Reibungskoeffizienten zu be-

1) H. Schulze, Ann. d. Phys. 6. S. 802 1901; 5. S. 140. 1901.
2) H. Markowski, Ann. d. Phys. 14. S. 742. 1904.
3) Kleint, Diss. Halle 1904.
4) Tänzler, Diss. Halle 1906.
5) Schierloh, Diss. Halle 1908.
6) Kopsch, Diss. Halle 1909.
7) Kopsch, Diss. Halle 1909.
8) Völker, Diss. Halle 1910.
9) Zimmer, Diss. Halle 1911.

dingen, daß es aber bei diesen Temperaturen recht wohl bedeutende Abweichungen von der Sutherlandschen Formel zeigt.

Hr. Zimmer hat stets außer den Reibungskoeffizienten noch die Dichten seiner Versuchsgase (Äthylen und Kohlenoxyd) bei den betreffenden Temperaturen bestimmt. Er gibt das Litergewicht des Äthylens bei 14,1° und 813,6 mm zu 1,274 g an, während er 1,275 g aus dem Gasgesetz berechnet. Dies läßt sich weder mit der kritischen Temperatur des Äthylens (9°) in Einklang bringen, noch stimmt es mit dem von Hrn. Stahrfoß gemessenen Wert überein, der auf diese Verhältnisse berechnet 1,283 ergibt. Die wahrscheinlichste Erklärung ist, daß das Äthylen Zimmers etwa 1 Proz. Wasserstoff enthielt. Die vorgenommene Gasanalyse kann einen so geringen Wasserstoffgehalt kaum ausschließen, da so kleine Mengen Gas sich in der zum Ausschütteln benutzten Schwefelsäure lösen können. Beachtet man noch die Beobachtung von Thomsen, daß Äthylen-Wasserstoffgemische ein Maximum besitzen, und die von uns bemerkte Tatsache, daß solche Maxima durch Temperaturerniedrigung sehr an Schärfe gewinnen, so dürften die Beobachtungen Hrn. Zimmers bei tiefen Temperaturen beträchtlich fehlerhaft sein, auch nachdem die Korrektionen für die Abweichungen vom Gasgesetz angebracht sind.

Wir haben den Korrektionsfaktor sowohl nach der van Laarschen Gleichung wie auch aus den Messungen Hrn. Zimmers berechnet. Die letzteren Werte dürfen als die richtigeren angesehen werden.

Um für Gasgemische wie Luft den Korrektionsfaktor zu berechnen, müßten die Größen a und b aus

$$a = a_{11}x^2 + 2x(1-x)a_{12} + (1-x)^2 a_{22},$$

$$b = b_{11}x^2 + 2x(1-x)\left(\sqrt[3]{b_{11}} + \sqrt[3]{b_{22}}\right)^3 + (1-x)^2 b_{22}$$

gefunden werden, wobei wir nach der Berthelotschen Beziehung $a_{12} = \sqrt{a_{11}a_{22}}$ setzen.

Um die Reibungskoeffizienten von Äthylen entsprechend den von Hrn. Zimmer selbst bei den betreffenden Temperaturen und mittleren Drucken bestimmten Dichten zu korrigieren, kann die mühevolle Berechnungsweise etwas abgekürzt werden.

Ist δ die gefundene Dichte, δ_0 die nach dem Gasgesetz berechnete, so ist

$$\frac{\delta - \delta_0}{\delta_0} = - \frac{A p}{R T}.$$

Da Hr. Zimmer bei Zimmertemperatur keine Abweichungen vom Gasgesetz findet, kann in der Formel:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{A p_1}{B} - \frac{2 A'}{3 B'} \left(p_1 + p_2 - \frac{p_1 p_2}{p_1 + p_2} \right)$$

der Ausdruck $\frac{A p_1}{B}$ ganz weggelassen werden.

Da die Dichtebestimmungen sicher unrichtig sind, entweder weil das Äthylen unrein oder die Bestimmung fehlerhaft war, mag es genügen $p_1 = p_2 = p$ gleich dem mittleren Druck, bei dem die Dichtebestimmung vorgenommen wurde, zu setzen, wodurch sich die Formel außerordentlich zu:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{\delta - \delta_0}{\delta_0}$$

vereinfacht.

T	14	0	− 6,8	−46,9	−64,9	−77,6	−78,5
‰	—	—	1,4	6,8	101	111	110
T	14	0	−38,5	−44	−77		
‰			ca. 5	ca. 6	ca. 111		

Daraus geht wohl hervor, daß die Werte bei −77° unbrauchbar sind.

In der Tab. 6 bedeutet:

T = die Temperatur in den Glasbehältern P.

T' = die Temperatur der Kapillaren.

Die dritte und vierte Spalte enthält die Drucke am Anfang und Ende der Kapillaren in mm Quecksilber.

η = der unkorrigierte Reibungskoeffizient ohne Gleitungskorrektion.

A bedeutet $b - \frac{a}{R T}$.

Für die Werte sind immer Durchschnittswerte aus mehreren Versuchen genommen. Da die Gasabweichungskorrektionen nur klein sind, ist große Genauigkeit bei der Berechnung nicht erforderlich.

Tabelle 6.

Korrektionstabelle für die in Halle gemessenen Reibungskoeffizienten.

Versuchsgas	T' ° Cels.	T ° Cels.	$P+p_1(p_2)$	$P+p_2(p_1)$	$\eta \cdot 10^7$	$a \cdot 10^6$	$b \cdot 10^6$	$10^6 \cdot A'$	Fehler in Promille
Argon (Kopsch) $A \cdot 10^6 = -708$	13	13,5	774	764	2195	1680	896	−708	—
	0	13,5	764	753	2106	1681	917	−764	—
	− 20	14	764	754	1978	1801	961	−983	—
	− 40	13,5	771	761	1847	1897	1013	− 1215	+ 0,6
	− 60	15	764	754	1691	2019	1076	− 1512	+ 1
	− 79	14	773	763	1570	2157	1150	− 1885	+ 1,7
	−182	17,5	751	741	1103	2891	1543	− 4067	+ 6,2
	−183	15,5	770	762	785	5300	2818	−14242	+38
Wasserstoff (Kopsch) $A \cdot 10^6 = +300$	−195	15,5	774	766	378	275	670	−294	+ 1,2
Sauerstoff (Markowski)	17	17	767	758	2013	1833	948	−783	—
$A \cdot 10^6 = -783$	100	17	764	755	2475	1621	839	−293	− 0,6
	186	16	778	769	2876	1498	775	−115	− 0,7
Helium (Schmitt) $A \cdot 10^6 = +371$	−193	19	769	760	892	26	414	+324	− 0,4
Sauerstoff (Völker) $A \cdot 10^6 = -783$	0	15,5	767	757	2921	1881	971	−910	—
	− 39,5	17	758	747	1686	2076	1078	− 1355	+ 0,7
	− 76,5	17	769	758	1462	2341	1211	− 2040	+ 1,8
	−152,5	17	778	767	1048	2880	1985	− 4715	+ 9
Kohlenoxyd (Zimmer) $A \cdot 10^6 = -645$	11,4	13,7	782	773	1745	1860	1114	−675	—
	0	14	775	766	1677	1896	1136	−760	—
	− 42	15	779	770	1471	2073	1236	− 1220	+ 0,7
	− 78	14,5	780	771	1282	2309	1381	− 1849	+ 1,7
	−149	17	764	755	860	3421	2042	− 5494	+10
Äthylen (Zimmer).	14	14,5	770	761	950	10240	2890	− 6850	− 0,6
	0	14	772	763	903	10780	3040	− 7740	+ 0,5
(Nach van Laar) $A \cdot 10^6 = -6850$	− 38,5	15,5	747	738	782	12760	3600	−11290	+ 5
	− 44	16	747	738	766	13140	3710	−11950	+ 8
	− 77	16,5	768	759	697	16040	4520	−17708	+15,5

§ 6. Die innere Reibung im Lichte der kinetischen Gastheorie.

Gerade die Maxima haben der Theorie Schwierigkeiten gemacht. Versuche zur Aufstellung einer ausreichenden Formel wurden von Thiesen, Sutherland, Puluj u. a. unternommen. Eine Formel, die zwar nicht exakt, aber theoretisch vollständig sein soll, wurde von Hrn. J. P. Kuenen[1]) aufgestellt.

Sie lautet an der zitierten Stelle:

$$\eta = 0{,}35\, n_1 m_1 \bar{u}_1 l_1 f_1 + 0{,}35\, n_2 m_2 \bar{u}_2 l_2 f_2,$$

$$f_1 = \frac{1}{1 - \frac{1}{2}\sqrt{2}\pi n_1 s_1^3 \left(1 + \frac{C_1}{273}\right) l_1 \cdot 0{,}406 - \frac{m_1}{m_1 + m_2} n_2 \pi s_2^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{273}\right) l_1 \vartheta_1},$$

f_2 = analog!

$$l_1 = \frac{1}{n_1 \pi s_1^2 \sqrt{2} \left(1 + \frac{C_1}{T}\right) + n_2 \pi \sigma^2 \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} \left(1 + \frac{C_{12}}{T}\right)};$$

l_2 = analog!

$$\vartheta_1 = \frac{m_1}{2(m_1 + m_2)} + \frac{m_1^2}{4 m_2^{1/2} (m_1 + m_2)^{3/2}} \log \frac{\sqrt{m_1 + m_2} + \sqrt{m_1}}{\sqrt{m_1 + m_2} - \sqrt{m_2}};$$

ϑ_2 = analog!

Darin bedeuten:
n = Zahl der Molekeln,
m = Masse der Molekeln,
$\bar{u}$ = Geschwindigkeit der Molekeln,
l = Weglänge der Molekeln,
s = Durchmesser der Molekeln,
σ u. C = Konstanten,

doch muß offenbar in f_1 statt $1 + \frac{C_1}{273}$, $1 + \frac{C_1}{T}$ gesetzt werden, da die Formel sonst bei von 0° verschiedenen Temperaturen nicht die richtigen Werte für die reinen Komponenten wiedergibt. Die Formel läßt sich noch erheblich vereinfachen, da:

$$\eta_1 = \frac{0{,}44 \cdot m_1 \cdot \bar{u}_1}{\pi\sqrt{2}\, s_1^2 \left(1 + \frac{C_1}{T}\right)};$$

1) J. P. Kuenen, Comm. Leiden. Suppl. Nr. 36a. 1914; Die Eigenschaften der Gase, Ostwalds Handbuch der Chemie Bd. II.

$$\frac{1}{l_1 f_1} = \sqrt{2}\, n_1 s_1^{\,2} \pi \left(1 + \frac{C_1}{T}\right) \cdot$$

$$\cdot \left[1 + \frac{n_2}{n_1} \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{1 + \frac{C_1}{T}} \frac{\sqrt{2}}{0{,}797} \left(\frac{\sigma^2}{s_1^{\,2}} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} - \frac{s_2^{\,2}}{s_1^{\,2}} \vartheta_1 \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}\right)\right] =$$

$$= \sqrt{2}\, n_1 s_1^{\,2} \pi \left(1 + \frac{C_1}{T}\right) \varphi_1 ;$$

$$\eta = \frac{\eta_1}{\varphi_1} + \frac{\eta_2}{\varphi_2} ;$$

$$\frac{s_2^{\,2}}{s_1^{\,2}} = \sqrt{\frac{m_2}{m_1}} \frac{\eta_1 \left(1 + \frac{C_1}{T}\right)}{\eta_2 \left(1 + \frac{C_2}{T}\right)} ;$$

es werde

$$\frac{m_1}{m_2} = \beta^2, \qquad \frac{m_1}{m_1 + m_2} = \alpha^2, \qquad \frac{m_2}{m_1 + m_2} = \gamma^2,$$

$$\frac{\eta_1 \left(1 + \frac{C_1}{T}\right)}{\eta_2 \left(1 + \frac{C_2}{T}\right)} = \lambda^2$$

abgekürzt, dann ist:

$$\frac{s_2^{\,2}}{s_1^{\,2}} = \frac{\lambda^2}{\beta},$$

wir setzen σ gleich $\frac{s_1 + s_2}{2}$, was ganz den Voraussetzungen entspricht, unter denen die Formeln abgeleitet wurden und erhalten:

$$\varphi_1 = 1 + \frac{n_2}{n_1} \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{1 + \frac{C_1}{T}} \frac{\sqrt{2}}{0{,}797} \left(\frac{\sigma^2}{s_1^{\,2}} \sqrt{\frac{m_1 + m_2}{m_2}} - \frac{s_2^{\,2}}{s_1^{\,2}} \vartheta_1 \sqrt{\frac{m_1}{m_1 + m_2}}\right)$$

$$= 1 + \frac{n_2}{n_1} \frac{1 + \frac{C_{12}}{T}}{1 + \frac{C_1}{T}} \cdot k_1 .$$

φ_2 analog!

Die in den Betrachtungen enthaltenen Voraussetzungen sind folgende:

1. Die Molekeln beider Gase sind *kugelförmig*,
2. die Molekeln beider Gase sind *vollkommen elastisch*,

3. sowohl *gleichartige*, wie auch *ungleichartige* Molekeln üben *Kräfte* aufeinander aus, die *einer Potenz der Entfernung proportional* sind,

4. wird berücksichtigt, daß bei einem Zusammenstoß zweier Molekeln jede noch eine Komponente der Bewegungsgröße in der ursprünglichen Richtung beibehält, d. h. daß eine Molekel, die in einer strömenden Gaslamelle zum Stoß kommt, nicht beim ersten Stoß ihre ganze Relativgeschwindigkeit gegen diese einbüßt. (*Persistenz.*)

5. Keines der Gase soll assoziiert sein, auch eine gegenseitige Assoziation soll nicht stattfinden. Es werden auch keine Stöße von mehr als zwei Molekeln in Betracht gezogen, was eine *sehr kurze Dauer des Stoßes* zur Voraussetzung hat.

Um die Formeln zu prüfen, haben wir sie auf Messungen an Gasgemischen angewendet, bei denen die in ihnen vorkommenden Konstanten der Einzelgase bekannt waren. Es wurde immer mit denjenigen Reibungswerten und Sutherlandschen Konstanten gerechnet, die von dem jeweiligen Beobachter der Gemische gefunden worden waren. Für die von Puluj und Thomsen gemessenen Gemische wurden die Sutherlandschen Konstanten den Tabellen von Landolt-Börnstein entnommen. Die von Thomsen beobachteten Maxima an Ammoniak-Wasserstoffgemischen konnten nicht ausgewertet werden, da die Sutherlandsche Konstante für Ammoniak nicht bekannt ist.

Aus dem Bau der Formel sieht man, daß für positive Werte der Konstanten für die gegenseitige Anziehung die berechneten Werte für die Reibungskoeffizienten der Gemische immer kleiner ausfallen, als wenn die Konstante gleich Null gesetzt wird. Wie aus den folgenden Tabellen hervorgeht, sind die für den Wert Null berechneten Reibungskoeffizienten bei allen Gaspaaren außer Sauerstoff-Stickstoff und Helium-Wasserstoff zu klein, ja die Kurven nehmen ungefähr gerade den umgekehrten Verlauf, als er tatsächlich beobachtet wird. Gibt man den Konstanten positive Werte, so wird die Unstimmigkeit noch größer. Die Gemische von Argon und Helium zeigen sogar schon für den Wert Null ein Minimum, das überhaupt noch niemals beobachtet wurde. Es muß also in allen Fällen außer bei Sauerstoff-Stickstoff und Helium-Wasserstoff

die Konstante für die gegenseitige Anziehung C_{12} negativ angesetzt werden. Die Wirkung der Kräfte zwischen verschiedenartigen Molekeln wäre also gerade mit dem umgekehrten Vor-

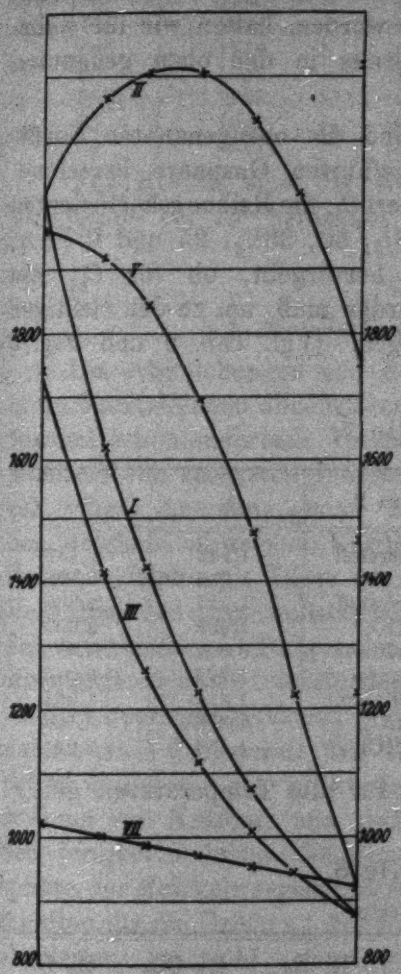


Fig. 3.

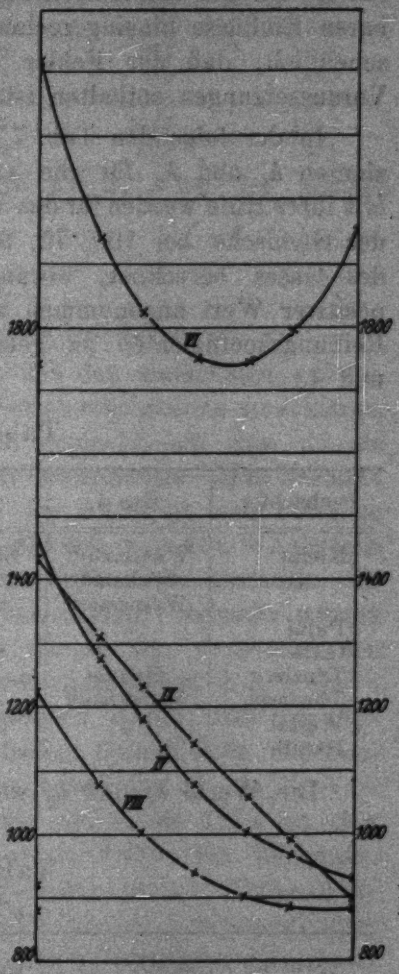


Fig. 4.

zeichen der für gleichartige Molekeln zu versehen. Solchem Verhalten kann aber schwer ein gewohnter physikalischer Sinn untergelegt werden.

Die erreichbare Übereinstimmung zwischen Formeln und Beobachtungen rührt wohl daher, daß die Konstante auf die

Beobachtungen verpaßt werden kann. Dadurch wird die Formel zu einer bloßen Interpolationsformel, ohne daß man ihrer Konstanten eine physikalische Bedeutung beizulegen hätte. Da bei der Aufstellung der Formel schon alle denkbaren Einflüsse hineingerechnet wurden, halten wir für wahrscheinlich, daß der Fehler bereits in den oben genannten Voraussetzungen enthalten ist.

In der folgenden Tab. 7 sind die obengenannten Koeffizienten k_1 und k_2 für die angeführten Gaspaare berechnet. Mit ihrer Hilfe wurden für den Wert C_{12} die Reibungskoeffizienten der Gemische bei 100, 75, $66^2/_3$, 50, $33^1/_3$, 25 und 0 Proz. des Gases berechnet, woraus hervorgeht, ob für C_{12} ein positiver Wert angenommen werden muß, um zu den richtigen Reibungskoeffizienten zu gelangen. (Vgl. Tab. 8 und Fig. 3 und 4.)

Tabelle 7.

Beobachter	Gas 1	Gas 2	k_1	k_2
Kleint	Wasserstoff	Sauerstoff	1,143	2,452
„	Stickstoff	„	1,034	0,996
„	Wasserstoff	Stickstoff	1,227	2,304
Puluj	„	CO_2	1,309	2,692
Gille	„	Helium	0,807	0,895
Tänsler	Helium	Argon	1,729	2,216
Thomsen	Wasserstoff	Äthylen	1,311	1,961
Weizel	„	SO_2	1,318	3,760
Narath	„	HCl	1,134	2,921

Die Werte k_1 und k_2 sind für alle Temperaturen gültig!

Tabelle 8.

η-Werte.

% Gas 1	H_2–O_2	N_2–O_2	H_2–N_2	H_2–CO_2	H_2–He
100	877	1744	877	927	877
75	984	2016	942	967	1224
$66^2/_3$	1076	2132	1007	1010	1484
50	1226	2206	1118	1080	1691
$33^1/_3$	1428	2208	1266	1180	1842
25	1617	2166	1420	1278	1920
0	2014	2014	1744	1468	1960

Tabelle 8 (Fortsetzung).

% Gas 1	He–Ar	H_2–C_2H_2	H_2–SO_2	H_2–HCl
100	1960	920	883	895
75	1797	943	886	991
$66^2/_3$	1748	955	901	1057
50	1752	971	940	1145
$33^1/_3$	1826	989	1004	1236
25	1942	1002	1078	1313
0	2217	1024	1225	1434

Für HCl–H_2 sind die Werte bei 21°, bei den übrigen Gemischen bei 15° berechnet.

III.

§ 7. Molekelkomplexe bei Gasen.

Um Abweichungen von den aus den einfachsten molekularen Vorstellungen abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten zu erklären, wurden schon mehrfach Versuche gemacht, ein Gas als ein Gemisch von mehreren Polymeren aufzufassen. Wie bekannt, führt diese Annahme genau wie die Annahme von zwischen den Molekeln wirksamen Kräften auf die van der Waalssche Zustandsgleichung. Diese ist zwar auch nicht imstande, das Verhalten der Gase vollständig darzustellen, vielmehr müssen bei verschiedenen Temperaturen die in ihr vorkommenden Konstanten a und b verschiedene Werte erhalten, d. h. a und b sind Temperaturfunktionen. Abgesehen davon, daß die Annahme eines Polymeren der einfachen Gasmolekeln anschaulicher und freier von willkürlichen Annahmen ist, als die Vorstellung von Kräften, und daß sie außerdem nicht an den Schwierigkeiten leidet, die sich aus der Größe der Wirkungssphäre der Molekeln ergeben, erhält man aus ihr eine Temperaturfunktion für die Größe a. Eine solche aus der Kräftevorstellung abzuleiten, ist nicht oder nur unter willkürlichen Annahmen möglich, worin sich eine Überlegenheit der Polymerenvorstellung dartut. Es ist aber insofern kein prinzipieller Unterschied zwischen beiden Auffassungen vorhanden, als man die Assoziation der Molekeln ebenfalls als durch zwischen den Molekeln wirksame Kräfte bedingt ansehen muß, nur daß der Unterschied in der Potenz der Entfernung besteht, der die Größe der Kraft verkehrt proportional sein soll. Ist die Potenz

relativ nieder und wirken die Kräfte daher auf eine größere Entfernung, so muß mit ihnen selbst gerechnet werden, ist dagegen die Potenz sehr hoch, so können sich die Kräfte nur beim Stoß, und zwar unserer Annahme nach verbindungsbildend auswirken. Besitzt die entstandene Verbindung eine gewisse Haltbarkeit und überdauert sie eine größere Anzahl von Stößen, so wird sie den Gesetzen der chemischen Dynamik gehorchen. Aus dieser Annahme ergibt sich, wenigstens in bezug auf das Attraktionsglied, die von van Laar angegebene Verbesserung der van der Waalschen Zustandsgleichung, die erst kürzlich durch Trautz und Emert[1]) bestätigt wurde.

Nimmt man in der Volumeneinheit n_2 Doppelmolekeln an und ist der Polymerisationsgrad nur gering, so kann man $2n_2$ gegen n_1 vernachlässigen und erhält aus der chemischen Gleichgewichtslehre:

$$\frac{n_2}{n_1} = n_1 k, \qquad \text{wobei} \qquad \frac{d \ln k}{dt} = \frac{W}{R T^2},$$

hieraus gewinnt man als Annäherung:

$$k = k_0 e^{\frac{W}{T}} \qquad \text{oder} \qquad = k_k e^{\frac{W}{T} - \frac{W}{T_k}}$$

$k_k = k$ bei kritischer Temperatur.

Man erhält also für das Attraktionsglied:

$$\frac{k_k e^{\frac{W}{T} - \frac{W}{T_k}}}{v^2},$$

was mit der van Laarschen Form identisch ist.

Verbesserungen müßten noch durch Berücksichtigung der Glieder für die spezifische Wärme bei der Berechnung von k angebracht werden, doch hat sich dies bisher noch nicht als notwendig erwiesen.

Von ähnlichen Gesichtspunkten scheint es möglich zu sein, die Unstimmigkeiten in der Theorie der inneren Reibung der Gase zu beheben. Wir teilen vorläufig nur den Hauptgedanken-

---

1) M. Trautz und O. Emert, Ztschr. f. anorg. u. allg. Ch. 150. S. 227. 1926.

gang mit, da unsere Rechnungen über diesen Gegenstand noch nicht vollkommen abgeschlossen sind. Stoßen Molekeln zusammen oder kommen sie sich auf kleine Entfernungen nahe, so können sie in einem länger dauernden engeren oder weiteren Zusammenhang bleiben, z. B. wenn ihre Relativgeschwindigkeit unter einer gewissen Schranke blieb, die von der Kraft abhängt, die sie aufeinander ausüben. Derartige Betrachtungen führen auf die Vorstellung von Molekelschwärmen, und die Sutherlandsche Formel kann auf diese Weise hergeleitet werden. Diese Molekelschwärme (wir wollen uns auf Doppelmolekeln beschränken) stellen eine Vorstufe zu chemischen Verbindungen dar. Allerdings lassen sich auf sie noch nicht unbedingt die Gesetze der chemischen Dynamik anwenden, da sie so kurzlebig sein *können*, daß sie mit den übrigen Molekeln des Gases noch nicht im Gleichgewicht der mittleren kinetischen Energie stehen, und deshalb auch für sich noch keine Zustandsgleichung besitzen. Dies dürfte auch der Grund sein, weshalb ihr Vorhandensein an den Zustandseigenschaften noch nicht erkennbar ist. Ein Gas muß also bei der Untersuchung der inneren Reibung als ein Gemisch mit seinen Polymeren angesehen werden, und sein Reibungskoeffizient für ein solches berechnet werden. Schon ohne jede Rechnung erkennt man, daß Molekelkomplexe von großer Ausdehnung die mittlere freie Weglänge und damit die innere Reibung stark verringern. Sowohl der mittlere Durchmesser der Komplexmolekeln, wie auch ihre Zahl, hängt von der Geschwindigkeit der Molekeln und somit von der Temperatur ab. Bei höherer Temperatur dürften die Komplexe eine größere Ausdehnung besitzen und ihr Zusammenschrumpfen im kritischen Gebiet dürfte die Ursache davon sein, daß die Reibungskoeffizienten dort größer sind, als sich nach der Sutherlandschen Formel berechnet. Gleichzeitig mit der Verkleinerung des Durchmessers geht eine Erhöhung der Haltbarkeit der Komplexe einher, was zur Folge hat, daß die Anwendung der Gesetze der chemischen Dynamik auf sie zu richtigen Resultaten für die Zustandsgleichung führt.

Auch der Zusammenhang der Sutherlandschen Konstanten mit der kritischen Temperatur wird verständlich, wenn man bedenkt, daß diese diejenige Temperatur ist, bei der die

Molekeln erstmalig imstande sind, ein komplexes Ganzes (eine Flüssigkeit) zu bilden, und daß dies der Fall sein wird, wenn z. B. die mittlere Geschwindigkeit unter eben jene Grenzgeschwindigkeit gesunken ist.

Das Wesentlichste an unserer Betrachtungsweise erscheint uns nicht, daß es vielleicht gelingt, für Temperaturkoeffizient und Mischungsdiagramm der inneren Reibung eine bessere Formel durch Einführung neuer Konstanten zu gewinnen, sondern daß sich die innere Reibung und Zustandsgleichung von einem einheitlichen Gesichtspunkt betrachten lassen. Ein einigermaßen genaues Übereinstimmen von Theorie und Experiment kann überhaupt nicht erwartet werden, solange nicht die Einzelvorgänge beim Zusammenstoß berücksichtigt werden können. Da die Molekeln sicher nicht immer Kugeln sind und auch ihr Trägheitskörper wohl kaum immer hinreichend als Kugel gelten kann, wird man den Übergang der Konvektionsenergie des Gases in Rotationsenergie beachten müssen. Es wäre einmal der Versuch zu machen, die Abweichungen von der Sutherlandschen Formel bei tiefen Temperaturen quantenmäßig zu erklären. Dies führt auf einen Zusammenhang zwischen innerer Reibung und spezifischer Wärme.

Noch von einem anderen Gesichtspunkt aus erscheint diese Behandlungsweise von Interesse. Die Molekelkomplexe bilden eine *Vor*stufe zu eigentlichen chemischen Verbindungen in Temperaturgebieten, wo diese noch nicht stabil sind, es ist aber anzunehmen, daß sie bei chemischen Reaktionen als *Zwischen*stufe auftreten, was einer allgemeinen Regel der Chemie von dem Zuerstauftreten der unbeständigen Verbindungen entsprechen würde. Sie ständen mit dem „aktivierten Zustand" der Molekeln in Beziehung, womit ein Zusammenhang hergestellt wird zwischen innerer Reibung und Reaktionsgeschwindigkeit, wenn man für diese die vom einen von uns[1]) entwickelten neueren Anschauungen benutzt.

Damit wird nicht der Anspruch erhoben, eine Lösung des Problems oder auch nur eine bessere Bearbeitung als nach

1) M. Trautz, Lehrb. d. Chem. III. S. 86—159.

den gebräuchlichen Methoden durchführen zu können; sondern es handelt sich für uns vorläufig darum, neue Gesichtspunkte für seine Bearbeitung zu gewinnen.

§ 8. Ergebnisse.

1. Die Koeffizienten der inneren Reibung des Salzsäuregases und seiner Gemische mit Wasserstoff wurden bei den Temperaturen von 21, 54, 99, 154, 200, 250° ermittelt, und in isotherme Reibungskoeffizient-Molenbruchdiagramme eingetragen.

2. Im Molenbruchdiagramm der inneren Reibung der Salzsäure treten Maxima auf, die bei tiefen Temperaturen gut ausgeprägt sind, sich aber mit der Erhöhung der Temperatur abflachen und bei 250° fast verschwunden sind. Die Verbindungslinie der Maxima ist eine Gerade. *Bei niederen Temperaturen ist die Erhöhung der inneren Reibung durch Zusatz von Wasserstoff seinem Molenbruch proportional*, bei höheren Temperaturen verliert sich diese einfache Gesetzmäßigkeit. Bei etwa 310° dürfte die Salzsäure kein Maximum mehr zeigen.

3. Die Sutherlandsche Konstante wurde für Salzsäure zu 362 bestimmt, für Wasserstoff zu 83,7 (bei Trautz und Weizels Messungen zu 81,2, was mit unseren Messungen gut übereinstimmt). Beide Gase genügen der Sutherlandschen Formel ausreichend.

4. Die Reibungskoeffizienten der Luft wurden zur Kontrolle gemessen und gute Übereinstimmung mit Messungen anderer Beobachter gefunden.

5. Für die in Halle in den Jahren 1901—16 gemessenen Reibungskoeffizienten von Wasserstoff, Sauerstoff, Helium, Argon, Kohlenoxyd und Äthylen wurden Korrektionen für die Gasabweichungen berechnet, was Unstimmigkeiten der Sutherlandschen Formel noch verschärft hat.

6. Die von Hrn. Kuenen zur Darstellung des Verhaltens von Gemischen aufgestellte Formel wurde auf die bisher durchgemessenen Gaspaare angewendet und ihre Brauchbarkeit diskutiert. Sie stellt wohl noch keine befriedigende Lösung des Problems der inneren Reibung der Gemische dar.

7. Es wurde der Versuch behandelt, das Verhalten der Gase durch Annahme von Polymeren der einfachen Molekeln (Molekelkomplexe) zu erklären. Das Attraktionsglied und seine Temperaturabhängigkeit in der von van Laar verbesserten Form der Zustandsgleichung konnte durch Anwendung der Gesetze der chemischen Dynamik auf die Polymeren abgeleitet werden. Diese Vorstellung beleuchtet, einstweilen qualitativ, auch die innere Reibung der Gase.

Heidelberg, Physikal.-chem. Abteilung d. Universitäts-Laboratoriums, Juli 1925.

(Eingegangen 6. März 1926.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Fig. 2.

Fig. 3.

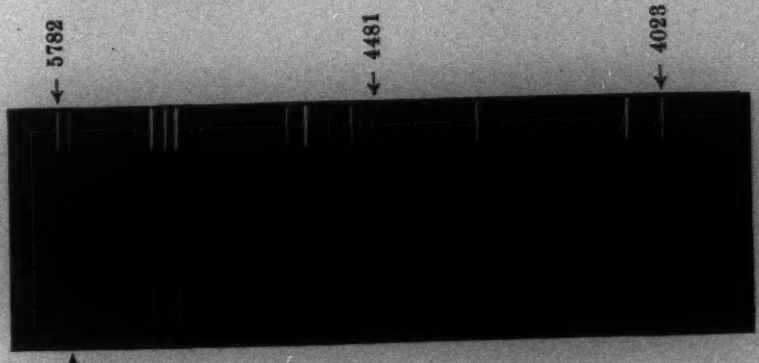


Fig. 4.

H. O. Kneser.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

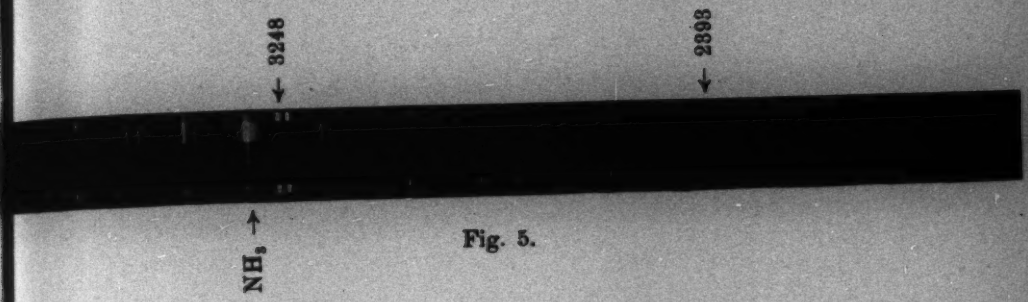


Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

OBERLIN
COLLEGE
LIBRARY

Fig. 4.

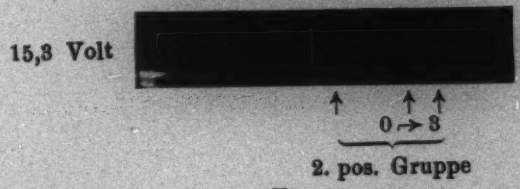


Fig. 5.

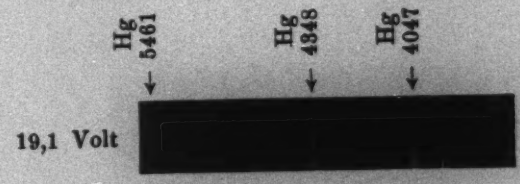


Fig. 6.

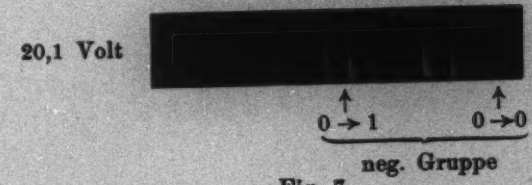


Fig. 7.

1926. № 8.

ANNALEN DER PHYSIK.

VIERTE FOLGE. BAND 79.

1. *Über den Einfluß tiefer Temperatur auf die Reflexion von Röntgenstrahlen an Kalkspat;* von *Erich Nies.*

Das Problem.

Debye[1]) hat gezeigt, daß bei der Beugung von Röntgenstrahlen in einem Kristallgitter die Wärmebewegung der Kristallatome die normale Reflexionsintensität mit zunehmender Temperatur schwächen muß und zwar um so mehr, je höher die Ordnung der Reflexion, je kleiner das Atomgewicht der Streuatome und je geringer die Kräfte, welche die Atome in ihrer Ruhelage festhalten.

Die Theorie wurde durch elektrometrische Intensitätsmessung zuerst von W. H. Bragg[2]) geprüft. Dieser untersuchte den Temperatureinfluß auf die Reflexion der Rh-K_α-Linie an Steinsalz in verschiedenen Ordnungen und Flächen bei 15° C und 370° C. Seine Beobachtungen standen mit den aus der Theorie errechneten Werten in guter Übereinstimmung, indes haben die neueren Untersuchungen von Backhurst[3]) und James[4]) gezeigt, daß die Theorie nicht als ausreichend angesehen werden kann. Backhurst hat die Reflexion von Mo-K_α in mehreren Ordnungen an Aluminium, Carborund, Graphit, Diamant, Rubin und Saphir bei 50—900° C gemessen. James untersuchte die Reflexion von Mo-K_α in 2., 3., 4. Ordnung, Rh-K_α in 3. Ordnung an Steinsalz (100) zwischen 19° und 650° C.

Da der Effekt elektrometrisch bis jetzt nur nach höheren Temperaturen hin studiert wurde[5]), unternimmt die vorliegende

1) Ann. d. Phys. 43. S. 49. 1914.
2) Phil. Mag. 27. S. 881. 1914.
3) Proc. Roy. Soc. (A) 103. S. 340. 1922.
4) Phil. Mag. 49. S. 585. 1925.
5) James (vgl. 4) stellt eine Erweiterung seiner Arbeit nach tiefen Temperaturen in Aussicht.

Arbeit den Versuch, die Untersuchungen auf das Gebiet tiefer Temperaturen auszudehnen. Es gelang, eine zuverlässige Methode auszuarbeiten und den Einfluß der Temperaturabnahme von 20° C auf — 190° C auf das Reflexionsvermögen der Rhomboederfläche von Kalkspat für Cu-K_α-Strahlung in 1. Ordnung festzustellen.

Die Versuchsanordnung.

Als *Hochspannungsquelle* (vgl. Fig. 1) diente eine Batterie aus 6350 kleinen Akkumulatoren, als Strahlenquelle die wasser-

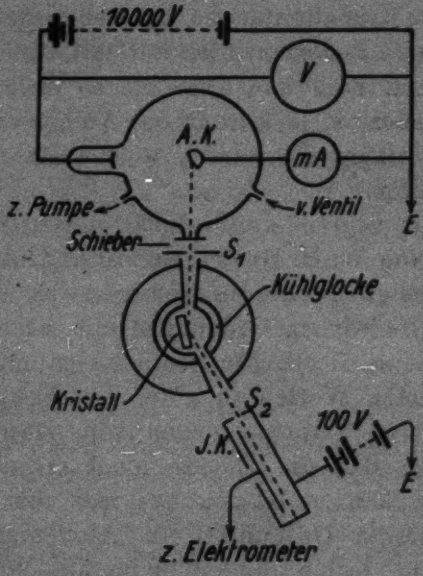


Fig. 1.

gekühlte Cu-Antikathode einer luftgekühlten *Röntgenröhre*. Aus einem Vorratsgefäß von 2—5 mm Hg Druck konnte durch ein fein regulierbares Kegelventil Luft in die Röhre einströmen. Die Entladungsstromstärke ließ sich durch entsprechende Regelung von Ventilstellung und Pumpgeschwindigkeit genügend konstant halten. Die Röntgenstrahlen verlassen die Röhre durch ein 0,03 mm starkes Al-Spaltfenster, und fallen durch einen Spalt S_1 auf den *Kristall*; dieser ist von einem doppelwandigen Gefäß,

dem *Kühltopf* (K.-T.), umgeben, in dessen Mantel flüssige Luft eingefüllt werden kann, indes die Röntgenstrahlen durch zwei schachtartige Öffnungen ein- und austreten. Die Intensität der reflektierten K_α-Strahlung wurde mit *Ionisationskammer* (I.-K.) und *Elektrometer*[1]) gemessen. Die Ausschläge betrugen bis zu 50 Skalenteilen. Fünftel konnten geschätzt werden. Die Empfindlichkeit betrug 25—40 Skalenteile auf $^1/_{10}$ Volt und konnte fortlaufend gemessen werden.

Die Messung erfolgte nach dem Braggschen Verfahren in der Weise, daß die I.-K. mit weitgeöffnetem Spalt S_2 auf den doppelten Glanzwinkel fest eingestellt, der Kristall aber nach den Schlägen eines Sekundenklopfers in kleinen Schritten durch seinen K_α-Reflexionsbereich hindurchgedreht wird, wobei das Elektrometer selbsttätig die Beiträge der einzelnen Stellungen summiert. Der so ermittelte Elektrometerausschlag ε_w, verglichen mit dem unter Abkühlung des Kristalls, sonst aber genau gleichen Bedingungen erhaltenen ε_k, würde unmittelbar das gesuchte Intensitätsverhältnis, d. i. den Temperatureffekt, liefern, unabhängig von der Divergenz des Primärbündels und den Unregelmäßigkeiten der Kristalloberfläche. Die konstant zu haltenden Bedingungen waren aber sehr zahlreich und bereiteten z. T. erhebliche Schwierigkeiten.

Die *Röhrenspannung* — 10 kV — konnte nach Angabe eines elektrostatischen Voltmeters von Hartmann und Braun (ähnlich einem von E. Wagner[2]) beschriebenen) mit Hilfe einer Zusatzbatterie auf 2 Promille konstant gehalten werden, wobei ein Zellenschalter die Spannung in Stufen von 20 Volt ohne Stromunterbrechung zu verändern erlaubte. Der *Röhrenstrom* — etwa 5 mA — wurde auf $^1/_2$ Proz. genau gemessen und sein Einfluß auf die Röntgenintensität berücksichtigt. Es wurde hierzu festgestellt, daß innerhalb kurzer Zeiträume die Primärstrahlintensität dem Röhrenstrom proportional ist. Indes zeigten die Versuche, daß innerhalb größerer Zeiträume, wie sie zur Abkühlung des Kristalls erforderlich waren, die „Röntgenstrahlausbeute" sich merklich änderte. Dies ist vor allem zu erklären durch die Bildung von Oberflächenschichten auf den Elektroden

1) Wulfsches Einfaden-Instrument von Günther u. Tegetmeyer.
2) Ann. d. Phys. 57. S. 401. 1918.

und die wechselnde Beschaffenheit des Gasinhalts der Röhre.[1]) Daher wurden die Messungen am Versuchskristall jeweils eingerahmt durch Vergleichsmessungen an einem zweiten Kalkspat (*Vergleichskristall*), der sich dauernd auf Zimmertemperatur befand. Zu diesem Zwecke waren die Kristalle auf eigenen Trägern montiert, die sich mit wenigen Griffen auf die Spektrometerachse aufsetzen und mit Hilfe eines Lichtstrahls, einer Millimeterskala an der Wand und je eines Spiegels an den Trägern mit einer Genauigkeit von 0,05° in die richtige Winkelstellung zum Primärstrahl bringen ließen. Der auf Konstanz des Röhrenstroms und der Elektrometerempfindlichkeit berichtigte Elektrometerausschlag i bei Reflexion am Versuchskristall, dividiert durch die entsprechende Größe i_0 beim Vergleichskristall kann dann als zuverlässiges Maß für die *Reflexionsintensität* R des Versuchskristalls dienen.

Die ernsteste Schwierigkeit ergab sich aus der *tiefen Temperatur* des Kristalls. Da sich bei freiem Zutritt der Zimmerluft die kalte Kristallfläche mit einer ständig wachsenden Eiskruste überziehen würde, mußten die Schachtöffnungen des K.-T. mit einer dünnen, möglichst gasdichten Al-Haut verschlossen werden. Natürlich würde sich ohne weiteres auch auf diesen ein solcher Beschlag bilden, doch konnten die dünnen Fenster durch dauerndes Anblasen mit warmem Stickstoff genügend eisfrei gehalten werden. Allein bei den unter ähnlichen Vorsichtsmaßregeln unternommenen Vorversuchen an Steinsalz zeigte sich wider Erwarten bei tiefer Temperatur eine um etwa 15 Proz. geringere Reflexionsintensität als bei Zimmertemperatur. Es stellte sich heraus, daß die mit der Temperaturabnahme verbundene Dichtezunahme der Luft im inneren Kühltopfraum durch erhöhte Absorption diese Wirkung hervorbrachte. Es wurde zunächst der Versuch gemacht, den Einfluß dieser Fehlerquelle zu messen und die Reflexionsmessungen danach zu berichtigen. In dieser Absicht wurde der Kristall aus dem K.-T. entfernt, die Schächte einander diametral gegenübergestellt und die Intensität des Primärstrahls gemessen, nachdem er den warmen bzw. kalten K.-T. durchquert hatte. Um die Verhältnisse möglichst den bei der Reflexion herrschenden anzunähern — die Absorption ist in starkem Maße

1) Vgl. Kulenkampff, Ann. d. Phys. 69. S. 551. 552 u. 556. 1922.

mit der Wellenlänge veränderlich! — wurde aus dem Primärstrahl durch ein Ni-Blech von 0,07 mm Stärke der kurzwellige Teil, durch ein Al-Blech von 0,12 mm Stärke der langwellige Teil herausgefiltert, so daß nur noch die Cu-K_α-Linie mit merklicher Intensität das Primärspektrum ausmachte. Dies wurde durch Absorptionsmessungen unter Benutzung der Al-Fenster des K.-T. als Absorptionsmittel geprüft, wobei sich erwies, daß der gefilterte Primärstrahl (vgl. Tab. 1) nahe dieselbe Absorption

Tabelle 1.

	i_1	i_2	i_2/i_1
Cu-K_α durch Reflexion . .	310	200	0,65
Primärstrahl, gefiltert . . .	540	334	0,64

erfuhr wie die durch Reflexion am Versuchskristall aus dem ungefilterten Primärstrahl herausgesiebte Cu-K_α-Linie. i_2 bedeutet dabei den Ionenstrom, wenn die Röntgenstrahlen die Al-Fenster zu durchsetzen haben, i_1 das Entsprechende, wenn die Fenster nicht im Strahlengang liegen. Es zeigte sich, daß die Absorptionssteigerung durch die Abkühlung der Luft keineswegs reproduzierbare Werte annahm. Daher wurde nach Vorschlag von Prof. Wagner die Luftatmosphäre im K.-T. durch den unmerklich absorbierenden Wasserstoff ersetzt.[1]) Die Durchlässigkeit des K.-T. stieg dabei im Verhältnis 100:87,5. Um den Wasserstoff rein zu erhalten und Knallgasbildung mit dem Luftsauerstoff zu vermeiden, mußte der innere Hohlraum des geschlossenen Kühltopfs möglichst gut gasdicht gemacht und die Gasfüllung unter einem kleinen Überdruck gehalten werden. Dann konnte durch unvermeidliche letzte Undichtigkeiten allenfalls etwas Wasserstoff austreten, aber keine Luft eindringen. Hierzu war der Innenraum des K.-T. durch Gummischlauch mit einer 10-Literflasche verbunden, deren Wasserstoffüllung dauernd mittels des sehr fein regulierbaren Reduzierventils einer Wasserstoffbombe auf einem Überdruck von einigen cm Schwefelsäure gehalten wurde. Die Reinheit und Trockenheit der Wasserstoffatmosphäre, eine Voraussetzung dafür, daß sich auf der kalten Kristallober-

1) Damit erübrigte sich eine letzte, aber schwierige Möglichkeit, den Absorptionsfehler zu beseitigen, nämlich die Ersetzung der Luftatmosphäre durch Vakuum.

fläche kein absorbierender Niederschlag bildete, wurde gewährleistet einmal dadurch, daß der Boden der Vorratsflasche mit chemisch reiner konzentrierter Schwefelsäure bedeckt war, ferner durch die Tatsache, daß beim Einfüllen flüssiger Luft die Metallwände des K.-T. eher auf tiefe Temperatur kamen als die Oberfläche des schlecht wärmeleitenden Kristalls und die dünnen Al-Fenster, so daß eine allenfalls noch auftretende Verunreinigung sich an den Metallwänden niederschlagen mußte, nicht aber störend in den Strahlengang gelangen konnte. Endlich war bei den letzten Versuchen zwischen Vorratsflasche und Kühltopf ein U-Rohr eingefügt und in ein Dewargefäß mit flüssiger Luft getaucht, das den Wasserstoff durch Ausfrieren unter allen Umständen rein erhielt. Der Erfolg dieser Verbesserung befriedigte durchaus. Durch eine besondere Vorrichtung konnte der Kristall innerhalb des geschlossenen und eingepackten K.-T. — auch bei tiefer Temperatur — aus dem Strahlengang entfernt und die *Durchlässigkeit* des K.-T. mit Hilfe des gefilterten Primärstrahls gemessen werden (vgl. Tab. 2). D bedeutet

Tabelle 2.

Temp.	D
20	190
−190	189
20	137
−190	138
20	129 128
−190	130

darin die auf Konstanz des Röhrenstromes, der Elektrometerempfindlichkeit und der (durch Division mit i_0, vgl. S. 676) Röntgenstrahlausbeute berichtigte Aufladung des Elektrometers in 30 Sek. durch den gefilterten Primärstrahl. Dabei war die L.-K., deren Öffnung geringer war als die Divergenz des Primärbündels, so gestellt, daß sie das Maximum der Strahlung aufnahm. Innerhalb eines Versuchs bleibt D von der Temperatur merklich unabhängig. Die Verschiedenheit von D innerhalb der 3 Versuche erklärt sich teils durch Übergang zu einer anderen Drehgeschwindigkeit für den Vergleichskristall, teils durch wechselnde Divergenz des Primärstrahls, welche zwar

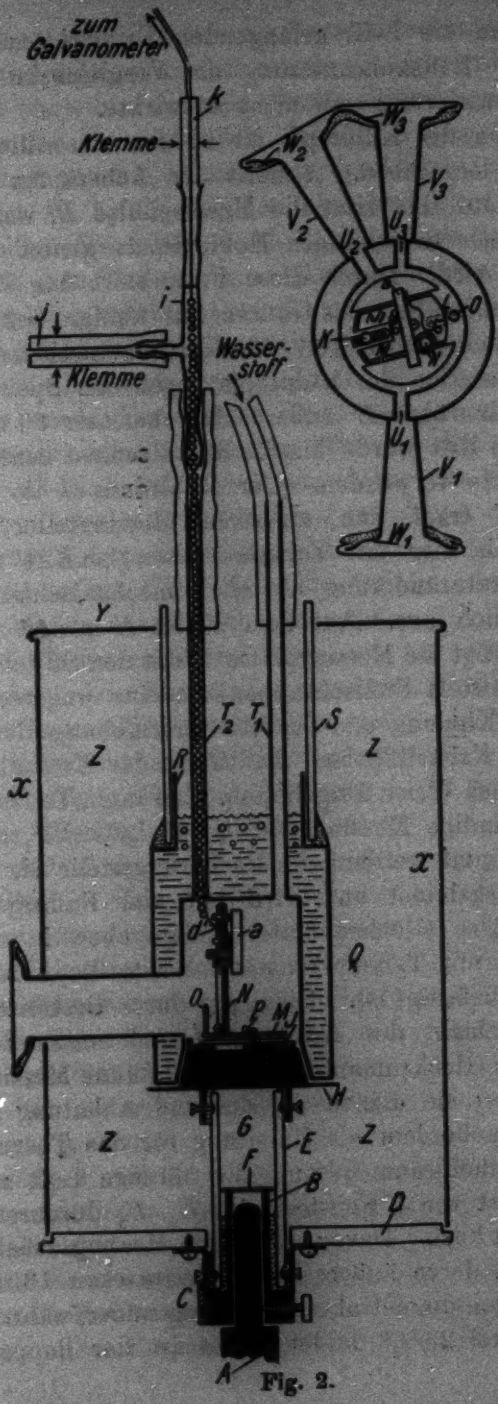


Fig. 2.

Im Aufriß ist nur ein Schacht gezeichnet u. zwar in einer mit dem Grundriß nicht übereinstimmenden Lage. Der Kristall ist hochgezogen dargestellt.

den Bruchteil der in die I.-K. gelangenden Primärintensität beeinflußte, bei der Reflexionsmessung am Vergleichskristall aber wegen der Fokussierung sich nicht auswirkte.

Die Konstruktion des Kühltopfs ist in den wesentlichen Zügen in Fig. 2 wiedergegeben. *A* stellt den Achszapfen des Spektrometers dar; auf ihm sitzt die Messinghülse *B*, welche auf *A* in Gestalt eines dreikantigen Hohlprismas gleitet und daran festgeklemmt wird. Durch diese Form stört das Festklemmen den zentrischen Sitz des Ganzen nur wenig. *B* trägt den Spiegel *C* für den Lichtzeiger, die Hartgummischeibe *D* und — als Wärmeisolation des Kühltopfs gegen das Spektrometer — die Porzellanröhre *E* (äußerer Durchmesser 30 mm, innerer 25 mm). Als Kitt wurde hierfür Silikatzement benutzt, wie ihn die Zahnärzte verwenden. Der Hohlraum *G* ist mit Daunen gefüllt. *E* trägt den massiven Messingteller *H*. Die Kittung geschah hier mit Talkum-Wasserglas-Kitt und hielt sowohl Temperaturänderung als auch mechanische Beanspruchung vorzüglich aus. Auf dem Teller *H* gleitet der Schlitten *J*. Dieser trägt die Messingplatte *M* mit den Stiften *N*, *O* und *P*, die sich mittels Stellschrauben um eine wagerechte Achse kippen läßt. Kippung und Schlittenverschiebung dienen zur Zentrierung der Kristallfläche. Auf *M* ist der Kristall in der unten beschriebenen Weise festgehalten. Auf den „Teller" *H* konnte das doppelwandige Messinggefäß *Q*, die „Glocke", aufgesetzt und festgeklemmt werden; die Berührungsstelle ist als konischer Schliff ausgebildet und wird mit viel Ramsayfett gedichtet. Der äußere Glockenmantel endigt oben in den Stutzen *R*, auf dem mit Talkum-Wasserglas-Kitt die Asbeströhre *S* wasserdicht befestigt ist. Diese war durch Bestreichen mit einer dünnen Schicht des Kittes steif und wasserdicht gemacht. Der innere Glockenmantel läuft in 2 dünne Messingröhren T_1 und T_2 aus; sie dienen als Zu- und Ableitung für den Wasserstoff, T_2 außerdem als Zuleitung für das Thermoelement. Der Mantelhohlraum nimmt die flüssige Luft auf. Der Glockenmantel ist von 3 Fenstern U_1, U_2, U_3 durchsetzt, je 6 mm breit, 30 mm hoch. Davor waren die Messingschächte V_1, V_2, V_3 aufgelötet, deren äußere lichte Breite etwa 13 mm betrug. V_1 und V_3 liegen diametral einander gegenüber, während V_2 mit V_3 den Winkel $29\,^1/_2{}^0$ bildet. Dies ist der doppelte

Glanzwinkel, der bei den Versuchen benötigt wurde. Vor dem weiteren Zusammenbau wurde die richtige Stellung der Schächte und ihre hinreichende Breite optisch auf dem Spektrometer geprüft. Es zeigte sich, daß der Kühltopf durch einen Winkelbereich von $5\,^1/_2{}^\circ$ gedreht werden konnte, ohne daß ein zentrisch durch V_1, V_3 verlaufender schmaler Lichtstrahl seitlich irgendwo streifte. Ein Strahl durch V_1, V_3, der an einer statt des Kristalls unter dem Röntgenglanzwinkel justierten und zentrierten Spiegelglasplatte reflektiert wurde, blieb innerhalb eines Drehbereichs von 6° ungestört. Danach wurden auf die Schächte die aus Cu-Blech gedrückten Rahmen W_1, W_2, W_3 aufgelötet. Ihre ausladende Form hatte den Zweck, ein genügendes Stück der Fenster eisfrei halten zu können. Auf jeden Rahmen wurde ein Al-Blatt von 0,007 mm Dicke mit Wasserglas aufgeklebt, mit Zaponlack bestrichen und darauf sofort ein zweites gleiches Blatt gelegt. Damit wurde der Umstand unschädlich gemacht, daß die Folien feine Löcher aufwiesen. Die Blattränder wurden mit Talkumkitt überstrichen und diese Schicht noch mit Damarlack als Feuchtigkeitsschutz überzogen. Der Blechzylinder X mit dem Deckel Y umschloß die Daunenhülle Z. Um den Kristall bei geschlossenem Kühltopf aus dem Strahlengang entfernen zu können, war derselbe in ein Cu-Rähmchen a (Fig. 3) gefaßt, das mit den Ringen b an dem Zapfen N (Fig. 2) gleitet. In seiner tiefsten Stellung liegt a vorn gegen den Anschlag P an, wobei die Feder c und das Widerlager O nach vorn drücken. Ein leichter Zug nach oben genügt, um den Rahmen aus dieser Stellung zu lösen und nach oben zu ziehen. Trotzdem war bei erneutem Wiedereinsetzen des Rahmens — unter Entfernen der Glocke — die Justierung unverändert gut. Das Emporziehen wird mit Hilfe der Thermoelement-

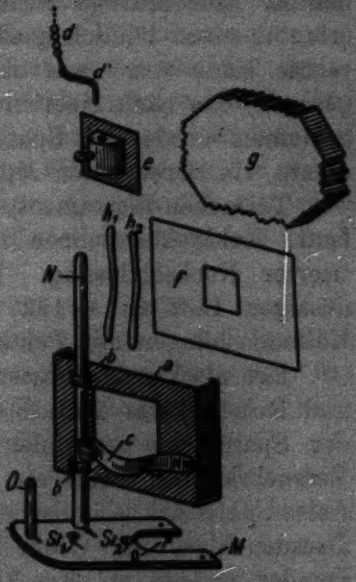


Fig. 3.

drähte d bewerkstelligt. Deren Enden sind an den Cu-Bügel d' angelötet, der in den Messingblock e fest eingeschraubt wird. Dieser wird mit der Glimmerscheibe f, in deren Ausschnitt er eben hereinpaßt, auf den Kristall g gelegt und das Ganze in a eingeschoben. Zwei Federn h_1 und h_2 zwischen Rahmen und Glimmer sorgen für festen Sitz.

Das *Thermoelement* bestand aus einem blanken Konstantandraht (0,2 mm ϕ) und einem mit Email und Baumwolle isolierten Cu-Draht (0,4 mm ϕ). Über beide waren als Isolation und als mechanischer Schutz Glasperlen aufgereiht. Der Perlenstrang (Fig. 2) lief durch die Röhre T_2, die mittels eines Vakuumschlauchs mit dem gläsernen T-Stück i verbunden war. In dessen oberes Ende war ein Stück runde Gummischnur k eingepreßt. Die Drähte führten durch eine feine Bohrung in k heraus. Eine kräftige Schlauchklemme am freien Ende von k erlaubte einen leidlich gasdichten Abschluß. Über das wagerechte Ende von i war ebenfalls ein Stück Vakuumschlauch gezogen, das nach Herstellung der Wasserstoffatmosphäre abgeklemmt wurde. Als Spannungsmesser für das Thermoelement diente ein Drehspulen-Millivoltmeter von Siemens & Halske (sog. Türmchen-Instrument). Die Eichung geschah mit flüssiger Luft, Kohlensäureschnee in Alkohol und gefrorener konzentrierter Kochsalzlösung. Dabei wurde die Temperatur der flüssigen Luft zu $-192°$ C angenommen, die der anderen Kältemischungen mit Pentanthermometer gemessen.

Der als Vergleichskristall dienende Kalkspat (von Steeg und Reuter) war 2 cm breit, 3 cm hoch, 0,4 cm dick, nach der Spaltfläche geschliffen und auf Hochglanz poliert. Als Versuchskristall diente ein klares, im Inneren nicht ganz rissefreies Spaltstück isländischen Kalkspats (von Dr. P. Michaelis, Dresden-Blasewitz; Größe etwa $2 \times 2 \times 0{,}3$ ccm, wenn zum Quader ergänzt, vgl. Fig. 3). Die Spaltflächen reflektierten zuerst nicht gut, nach sorgfältigem Schleifen jedoch um etwa 15—20 Proz. besser als der Vergleichskristall. Es wurden Vorder- und Rückseite zum Versuch herangezogen.

Gang der Messungen.

1. Nachdem Brennfleck F, Spalt S_1 und Spektrometerachse N in Linie gebracht und beide Kristalle auf ihren

Trägern so justiert sind, daß ihre Reflexionsflächen in der Spektrometerachse liegen, wird S_1 nach Breite und Höhe derart begrenzt, daß der unter dem Glanzwinkel auftreffende Primärstrahl ganz von der Kristallfläche aufgefangen wird. Die Breite von S_1 betrug etwa 0,8, die Höhe 6 mm; ferner war $FS_1 \approx 17$ cm; $S_1N = NS_2 \approx 10$ cm.

2. Hierauf wird der Reflexionsbereich der Kristalle und die zugehörige L.-K.-Stellung ermittelt. (Hierbei war vom Versuchskristall die Kühlglocke abgenommen.)

Zu diesem Zweck wird zunächst die L.-K.-Spaltweite — jetzt und später etwa 3 mm — mit Hilfe der optisch bestimmten Fluchtstellung auf den doppelten Glanzwinkel eingestellt und der Ionisationsstrom bei verschiedenen Stellungen des Kristalls in der Umgebung des Glanzwinkels gemessen. Der Kristall wird dann auf maximale Reflexion eingestellt und die Stellung der L.-K. gesucht, bei der sie maximale Intensität aufnimmt. Dieses Maximum ist wegen der Fokussierung und der Breite von S_2 etwa $^1/_2{}^\circ$ breit, so daß ein Fehler infolge kleiner Abweichungen der Kristallebene aus der Achse ohne Einfluß auf die gemessene Intensität bleibt. Eine Wiederholung der ersten Messung liefert dann den notwendigen Drehbereich für jeden Kristall. Zur Vorsicht wird er bei den Hauptversuchen etwas größer, etwa $2^1/_2{}^\circ$, gewählt.

3. Ferner wird unter Entfernung des Kristalls von dem gefilterten Primärstrahl durch Variation der L.-K.-Stellung eine Ionisationskurve aufgenommen, deren Maximum später für die Bestimmung der Kühltopf-Durchlässigkeit benutzt wird. Diese und die vorhergehende Messung werden wiederholt mit aufgesetzter Kühlglocke. Dabei zeigt sich, daß beim Aufsetzen der Kühlglocke weder im Primärstrahl, noch im reflektierten Strahl ein schattenwerfendes Hindernis eintritt.

4. Die eigentliche Intensitätsmessung zerfällt in zwei Abschnitte, entsprechend dem warmen und kalten Zustand des Kristalls.

a) Der Vergleichskristall wird durch seinen unter 2. ermittelten Reflexionsbereich gedreht und der Elektrometerausschlag nebst den zur Reduktion nötigen Größen notiert. Inzwischen läßt man so lange Wasserstoff durch den abseits stehenden Kühltopf strömen, bis sich das bei j (vgl. Fig. 2)

austretende Gas als reiner Wasserstoff erweist. Dann wird der Träger des Vergleichskristalls durch den Kühltopf ersetzt und der auf Zimmertemperatur befindliche Versuchskristall derselben Messung unterzogen. Alsdann wird der Kristall innerhalb des Kühltopfs hochgezogen — hierzu ein vorübergehendes Lösen der Klemme bei k (Fig. 2) —, die I.-K. in Fluchtstellung gerückt, das Ni-Al-Filter am Spaltfenster befestigt und mit unveränderter Empfindlichkeit des Elektrometers seine Aufladung in 30 sec gemessen. Hieran schließt sich wieder eine Intensitätsmessung am Vergleichskristall.

b) Der Kühltopf wird geöffnet, der Kristall erneut aufgesetzt, die Kühlglocke wieder darüber gestülpt, das Ganze in die Daunenhülle verpackt und die Wasserstoffüllung wieder hergestellt, unter Zwischenschaltung der Ausfriervorlage. Hierauf wird bei k (Fig. 2) flüssige Luft eingefüllt, so lange bis man sie in der Asbeströhre brodeln hört. Gleichzeitig wird die Blasvorrichtung in Gang gesetzt. Es wiederholt sich die unter a) beschriebene Meßmethode, diesmal am abgekühlten Kristall, wobei noch die Thermospannung abgelesen wird.

Die folgenden Tabellen 3 und 4 geben die Messungen bei den einwandfreien Hauptversuchen und ihre Auswertung wieder. Dabei bedeutet s den Ionisationsausschlag des Elektrometers, s_e seinen Eichausschlag bei $\frac{1}{31} \cdot 2{,}02$ Volt, J den Röhrenstrom, i das Mittel aus den Werten für $\frac{s}{J \cdot s_e}$, th den Ausschlag des Thermoelementgalvannometers, R — proport. dem Reflexionsvermögen — die Größe i am Versuchskristall, dividiert durch das Mittel der einrahmenden Werte $i\,(i_0)$ am Vergleichskristall, D — die Durchlässigkeit — das Entsprechende beim gefilterten Primärstrahl. In Spalte 2 bedeutet K_0 eine Messung am Vergleichskristall, K eine am Versuchskristall, P eine am gefilterten Primärstrahl. Die Drehgeschwindigkeit bei K und K_0 (Lichtzeiger an der Wandskala) betrug beim 1. Versuch 5 mm/3 sec, sonst 5 mm/5 sec, entsprechend 0,040°/sec bzw. 0,025°/sec, die Aufladungszeit bei P durchweg 30 sec. Die Röhrenspannung war 10000 Volt.

Tab. 3 bezieht sich auf die Vorderseite, Tab. 4 auf die Rückseite des Versuchskristalls als Reflexionsfläche.

Tabelle 3.

Zeit		s	J 10^{-9} mA	s_0	$\frac{s}{J \cdot s_0}$	i	th	R	D
12^{50}	K_0	21,4	495	32,5	137	130			
		19,2	480	32,0	125				
		19,8	490	31,5	128				
1^{04}	K	22,9	500	32,5	141	143		118	
		23,1	500	32,0	144				
		22,3	500	31,7	141				
		22,7	505	30,8	146				
	P	34,6	510	29,2	238	231	—		190
		34,5	515	29,2	229				
		35,2	510	29,9	231				
	K_0	19,3	500	32,0	121	119			
		18,5	495		117				
		18,6	490	32,2	118				
3^{38}	K_0	17,1	465	30,0	123	123			
		16,7	470	28,9	123				
	K_0	21,4	510	32,2	131	126			
		20,2	510	31,8	124				
		19,6	510	31,1	124				
	K	21,5	480	32,0	140	140		118	
		21,9	500	31,2	140				
		21,7	490		142				
	K_0	19,0	480	31,8	125	122			
		18,2	480	31,3	121				
		18,2	475	31,6	121				
	K_0	19,3	490	35,2	112	114			
		19,5	485	35,0	115				
	K	21,2	475	33,0	135	134	56	118	
		21,4	490		132		55		
		21,8	495		134		55		
	P	35,5	510	33,0	211	210	47		189
		34,6	500		210		46		
		34,5	500		209		44		
	K_0	18,9	500	34,1	111	109			
		19,0	510	35,3	106				
		19,0	495		109				
3^{00}	K_0	26,0	515	31,8	159	165			
		25,9	490	31,8	166				
		26,9	490	32,5	169				
3^{07}	K	29,1	500	31,3	186	187,5		115	
		28,9	495	30,5	191				
		29,7	500	31,0	192				
		30,0	505	32,8	181				

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Zeit		s	J 10^{-2} mA	s_g	$\frac{s}{J \cdot s_g}$	i	th	R	D
3^{18}	K_0	27,4	510	33,5	160	159			
		25,4	510	31,4	158				
		25,9	510	31,6	160				
3^{25}	K_0	28,9	465	31,4	164	164			
		24,3	465	31,8	164				
		23,6	465	31,0	164				
3^{50}	K	26,0	460	30,5	186	190	40	116	
		24,6	460	28,6	188				
		25,6	450		198				
4^{00}	P	29,9	445	29,5	227	227	40		137
		29,9	450		229				
		29,4	455	28,5	226				
4^{15}	K_0	23,0	495	28,0	166	165			
		22,3	480	28,1	166				
		22,1	480	28,3	162				
		23,1	500	28,0	165				
9^{55}	K_0	26,0	470	43,5	127	129			
		26,8	480	42,9	130				
10^{02}	K	28,5	480	42,8	138	138	0	110	
		28,1	475	42,2	141				
		27,8	475	42,7	135				
10^{10}	K_0	25,0	500	41,8	120	120			
		24,2	485	41,6	120				
		25,1	500	41,5	121				
10^{35}	K_0	24,9	480	41,5	125	124			
		24,1	480	41,8	120				
		24,6	475	41,3	125				
10^{33}		23,8	460	41,3	125				
10^{45}	K	28,2	465	43,5	140	138	55	112	
		27,3	460	44,0	135		53		
		28,1	460		138		48		
11^{15}	P	30,7	475	40	162	166			138
		31,0	465	39,7	168				
		31,6	460		172				
		28,8	455	39,5	160				
		32,9	495		168				
11^{25}	K_0	23,5	500	38,5	122	118			
		21,3	480		116				
		22,8	500	38,6	119				
		21,6	485	38,3	116				
10^{00}	K_0	23,4	500	43,0	109	112			
		25,9	515	45,4	111				
		26,3	515	45,7	112				
		26,6	515	45,4	114				

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Zeit		s	J 10^{-8} mA	s_z	$\frac{s}{J \cdot s_z}$	i	th	R	D
	K	29,0	510	46,2	123				
		29,7	520	45,7	126	127		112	
		30,8	505	46,2	130				
		30,0	500	46,7	129				
	P	34,7	495	46,3	152				
		34,7	490		153	152			134
		33,8	485	45,9	152				
		33,4	480	46,0	151				
	K_0	24,6	480	45,3	114				
		24,7	475	45,2	115	114			
		26,2	505	45,4	114				
	P	36,0	515	47,9	146				
		35,6	505		150	150			133
		35,6	505	46,8	151				
		36,2	505		153				
	K_0	24,6	490	45,6	110				
		25,5	505		110	111			
		25,5	510	45,0	111				
11^{00}		25,9	505	44,8	115				
2^{54}	K_0	25,2	480	44,8	117				
		27,2	515	44,8	118	117			
		27,2	520	45,1	116				
3^{07}	K	30,2	510	45,8	130				
		30,0	510	45,4	130	129		110	
		31,9	510	48,3	130				
		30,8	520	47,7	125				
3^{16}	K_0	27,4	515	47,2	113				
		27,7	505	47,4	116	114			
		26,4	500	47,4	112				
3^{28}	K_0	26,7	485	48,6	113				
		26,0	480	49,3	110	111			
		25,3	500	46,2	110				
3^{42}	K	29,0	495	45,2	130		56		
		28,3	515	44,1	125	126		114	
		28,6	520	44,4	124				
		28,5	520	44,5	123		56		
3^{50}	K_0	24,2	500	44,7	108				
		24,7	495	44,8	112	111			
		25,1	495	45,1	113				
		25,6	510	44,6	112				
4^{06}	K	28,0	515	44,4	123		56		
		27,0	500	44,0	122	122		111	
		27,6	520	44,0	121		56		

Tabelle 3 (Fortsetzung).

Zeit		s	J 10^{-4} mA	s_s	$\frac{s}{J \cdot s_s}$	i	th	R	D
	P	33,8	520	47,5	135		53		
		33,8	515	47,8	138	138	51		127
		32,9	510	47,4	136		50		
		33,7	500		142		48		
4^{19}	K_0	25,1	525	44,6	107				
		24,9	515	43,9	110				
		24,4	505	44,2	109	108			
		25,5	525	44,3	110				
		24,7	500	44,0	112				

Tabelle 4.

Zeit		s	J 10^{-4} mA	s_s	$\frac{s}{J \cdot s_s}$	i	th	R	D
	K_0	23,1	505	44,9	102				
		23,9	500	44,6	107	104			
		22,9	495	44,5	104				
	K	27,3	510	44,7	120				
		26,7	500	44,4	120	119	0	114	
		27,9	505	46,6	118				
	K_0	24,8	520	46,8	102				
		24,3	500	46,5	105	103			
		23,8	490	46,8	104				
	K	28,8	505	47,1	121				
		28,3	500	46,6	122	122	0	118	
		28,0	490	46,8	122				
	P	31,9	500	47,7	134				
		31,3	500	47,0	134	134			129
		31,3	500	46,8	134				
	K_0	23,8	490	47,9	101				
		24,3	490	47,5	104	104			
		24,8	490	47,7	106				
	P	31,2	495	48,4	130				
		31,2	490		134	132			128
		31,6	505	47,3	132				
	K_0	24,3	500	48,0	101				
		25,0	510	47,3	103	103			
		24,8	500	47,5	104				
9^{30}	K_0	23,6	495	46,3	103				
		24,5	510	45,2	106	104,7			
		23,8	505	44,8	105				

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Zeit		s	J 10^{-3} mA	s_z	$\frac{s}{J \cdot s_z}$	$\dot{s}$	th	R	D
9^{38}	K	27,7	510	44,1	123				
		27,9	520		122	121,8	0	118	
		26,9	520	43,1	120				
		27,0	520	42,9	122				
9^{48}	K_0	22,6	510	43,0	103				
		23,0	515		104	102			
		22,0	505	42,8	102				
		21,9	515	42,9	99				
10^{00}	K_0	22,6	515	43,9	100				
		22,1	515	43,6	98,5	100			
		22,7	510	43,7	101				
10^{13}	K	26,7	500	43,2	124		56		
		26,5	500		123,5	123,2	54	122	
		26,6	510		122		52		
10^{19}	K_0	21,5	515	41,4	101				
		22,0	505	42,0	103,5	102,5			
		22,0	500	42,8	103				
10^{30}	K	25,2	500	42,4	119		56		
		25,9	520	41,6	119,5	119,6		118	
		25,4	510	41,5	120				
		26,0	520	41,6	120		55		
10^{40}	P	28,2	520	41,6	130		54		
		28,0	520		130	130,5	54		130
		27,8	520	40,8	131		53		
		27,8	520		131		52		
10^{48}	K_0	21,0	515	41,0	99,5				
		20,8	515	41,0	99	99,5			
		20,9	515	40,9	99,5				
		20,9	510	40,7	100				
4^{36}	K_0	20,8	520	42,5	94				
		21,5	515	42,0	99				
		20,4	505	42,1	96				
		20,9	505	42,0	98	96,8			
4^{50}		21,0	500	43,2	97				
		20,8	500	43 5	96				
		21,8	505	43,7	97				
5^{00}	K	24,5	505	43,8	111		56		
		25,1	510	43,1	114	114	56	118	
		25,0	500	42,7	117		55		
5^{02}	K_0	20,4	500	42,4	96				
		21,0	510	42,1	97,5	96,2			
		20,9	520	41,8	96,2				
		20,6	520	41,8	95				

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Zeit		s	J 10^{-4} mA	s_z	$\frac{s}{J \cdot s_z}$	i	th	R	D
5^{20}	K	25,2	525	42,2	114		56		
		24,9	510	41,7	117	116,3	56	121	
		25,0	510	41,7	118		55		
5^{28}	K_0	19,9	500	41,6	95,7				
		20,2	500	41,5	97,2	96			
		19,3	500	41,9	(92,3)				
		20,0	500	42,1	95				
5^{39}	K	23,5	500	42,1	112		56		
		23,7	520	41,6	110	111,3	55	116,5	
		24,0	520	41,2	112		54		
5^{49}	K_0	19,5	510	41,4	92,2				
		19,4	505	41,3	93,2	95,3			
		20,2	500	41,2	98				
		19,3	495	40,9	98				
6^{02}	K	23,6	520	40,8	112		56		
		22,9	515	40,8	109	111	55	116,3	
		23,2	515	40,5	112		54		
6^{08}	K_0	19,2	505	40,7	93,2				
		19,5	500	40,5	95,2	95,1			
		20,2	520	40,0	97				
6^{16}	K	22,7	520	39,9	109		42		
		22,6	510	39,7	112	112	39	119	
		22,8	500	39,6	115		37		
6^{25}	K_0	18,9	520	39,5	92				
		19,2	520	39,4	93,8	92,9			
		18,5	510	39,4	92				
		18,5	500	39,5	93,9				
6^{33}	K	23,0	520	39,6	111,5		26		
		21,7	505	39,6	108	109,5	24	118,2	
		21,7	495	39,4	111		22		
		21,6	510	39,3	107,5		21		
6^{45}	K_0	18,1	520	39,0	89,5				
		19,2	530	38,7	93,5	91,7			
		18,8	525	38,6	92,7				
6^{53}	K	21,0	520	38,3	105,5		16		
		21,0	515	38,0	107,6	107,7	14	117	
		20,8	500	38,0	110		13		
7^{01}	K_0	17,6	520	37,8	89,5				
		18,1	520	37,5	93	92,1			
		18,1	520	37,2	93,7				

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Zeit		s	J 10^{-2} mA	s_e	$\frac{s}{J \cdot s_e}$	i	th	R	D
8^{22}	K_0	20,9	520	43,5	93				
		22,4	520	43,2	100,5				
		21,8	520	43,3	98	96,1			
		21,3	520	43,1	95,5				
		20,9	520	43,2	93,5				
8^{27}	K	25,6	520	43,3	114				
		25,1	520	43,3	112	112,3		117	
		25,4	520	43,4	113				
		24,8	515	43,6	110				
8^{46}	K_0	20,7	515	43,9	92				
		21,1	505	43,6	95,5	95,8			
		22,0	500	44,0	100				
8^{54}	K	26,5	520	44,7	114				
		24,8	500	44,6	111	112		116	
		25,3	515	44,4	111				
9^{02}	K_0	22,2	520	44,6	95,5				
		22,0	505	44,4	98,5	97,3			
		21,9	500	44,7	98				
9^{10}	K_0	19,6	500	39,7	99				
		18,0	500	38,8	92,5	95,5			
		18,6	500	39,1	95				
9^{18}	K	22,3	510	40,1	109				
		22,5	500	40,6	110	110,3		116	
		23,4	510	40,8	112				
9^{25}	K_0	20,7	520	41,1	97				
		20,1	520	41,1	94	94,7			
		19,6	510	41,2	93				
9^{33}	K	23,2	500	41,7	111				
		23,0	490	41,6	113	110,3		116,5	
		22,9	515	41,7	107				
9^{41}	K_0	20,7	520	41,8	95				
		19,0	515	41,5	89	94,7			
		20,6	505	41,7	100				
11^{33}	K_0	20,1	490	43,9	93,7				
		20,0	490	43,1	94,7	93,6			
		19,8	495	43,2	92,6				
11^{47}	K	23,5	520	42,8	106				
		23,0	520	42,1	105,5	106,7	54	116	
		22,9	500	42,1	108,5		51		
11^{55}	K_0	19,9	500	41,6	95,7				
		18,2	495	41,2	89,5	92,4			
		18,9	500	41,1	92,0				

Tabelle 4 (Fortsetzung).

Zeit		s	J 10^{-8} mA	s_x	$\frac{s}{J \cdot s_x}$	i	th	R	D
12^{09}	K	22,8	520	41,1	106,5		55		
		22,7	510	40,8	109	107,3	54	118	
		22,2	510	40,8	106,5		52		
12^{11}	K_0	18,1	505	40,6	88				
		18,2	500	40,2	90,5	89,8			
		18,3	500	40,4	91				
12^{19}	K	21,5	495	40,7	106,5		54		
		20,5	495	40,3	102,5	105,5	53	118	
		21,5	495	40,3	107,5		51		
12^{27}	K_0	17,9	515	40,2	86,8				
		17,4	490	39,7	89,5	88,6			
		17,9	510	39,3	89,5				

Tabelle 3a.

t °C	R warm	R kalt	ΔR
20	113		
20	113		
−190		118	5
20	115		
−100		*116	
20	110		
−190		112	2
20	112		
20	110		
−190		114	
−190		111	1,5

Im Mittel $\Delta R = 2{,}8$.
$\Delta R/R$ entspricht 2,4 Proz.

Tabelle 4a.

t °C	R warm	R kalt	ΔR
20	114		
20	118		
20	118		
−190		122	
−190		118	3,3
−190		118	
−190		121	
−190		117	
−190		116	1,5
−100		*119	
− 40		*118	
− 20		*117	
+ 20	117		
20	116		
20	116		
20	116,5		
−190		116	
−190		118	1,0
−190		118	

Im Mittel $\Delta R = 1{,}9$.
$\Delta R/R$ entspricht 1,7 Proz.

In den vorstehenden Tabellen 3a und 4a sind die Ergebnisse übersichtlich zusammengestellt, nämlich die in Tab. 3 und 4 ermittelten Werte R für die Reflexionsintensität am Versuchskristall, berichtigt auf Konstanz aller mitbestimmenden

Faktoren außer der Temperatur, in Abhängigkeit von der Temperatur t, die nach der Eichkurve des Thermoelements aus den Angaben für *th* in Tab. 3 und 4 ermittelt und auf 10° abgerundet ist. Die mit * bezeichneten Werte sind zur Berechnung der Intensitätszunahme nicht herangezogen, da bei ihnen die Temperatur höher war als die der flüssigen Luft. Tab. 3a bezieht sich auf die Vorder-, Tab. 4a auf die Rückseite des Kristalls als Reflexionsfläche.

Ergebnis.

Das Reflexionsvermögen der Spaltfläche von Kalkspat für Cu-K_α-Strahlung in 1. Ordnung nimmt bei Abkühlung des Kristalls von Zimmertemperatur auf Temperatur der flüssigen Luft um $(2{,}0 \pm 0{,}4)$ Proz. zu.

Hrn. Professor E. Wagner, der diese Arbeit angeregt und wesentlich gefördert hat, möchte ich dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen. Ebenso habe ich zu danken Herrn Professor Harms und Herrn Dr. O. Klemperer, die mir mit wertvollen Ratschlägen behilflich waren, der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, der Kaiser-Wilhelm-Gesellschaft und der Helmholtz-Gesellschaft für die Überlassung wertvoller Apparate, und nicht zum wenigsten Hrn. cand. phys. Paul Ott, der mir bei der Ausführung der Messungen in unermüdlicher Weise zur Hand ging.

Zusatz bei der Korrektur.

Obwohl die Debyesche Theorie des Temperatureffektes nur für einfache Würfelgitter gilt, der Kalkspat jedoch ein hexagonales Gitter mit Basis besitzt, sei doch ein Vergleich mit der Theorie durchgeführt. Danach ergäbe sich für das Intensitätsverhältnis

$$\frac{R_k}{R_w} = e^M \quad \text{oder} \quad \frac{\Delta R}{R} = M\,, \quad \text{wobei}$$

$$M = 0{,}57 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{n^2}{A \cdot \Theta \cdot 2\,d^2} \cdot \left[\frac{\Phi(x_w)}{x_w} - \frac{\Phi(x_k)}{x_k}\right].$$

Dabei ist n die Ordnung der Reflexion, d der Netzebenenabstand, A das (mittlere) Atomgewicht, $\frac{\Phi(x)}{x}$ die von Debye

(a. a. O.) berechnete Funktion von $x = \frac{\Theta}{T}$, T die absolute Temperatur des Kristalls, Θ seine „charakteristische Temperatur", die Konstante, welche nach Debye den Verlauf der spezifischen Wärme mit der Temperatur charakterisiert. Nach Waller[1]) wäre dies bei unveränderter Bedeutung von M zu berichtigen in

$$\frac{\Delta R}{R} = 2M.$$

In unserem Falle ist zu setzen $n = 1$, $d = 3 \cdot 10^{-8}$ cm, $A = 20$, $T_w = 290°$ abs., $T_k = 90°$ abs., während die Temperaturabhängigkeit der mittleren Atomwärme[2]) nicht durch ein konstantes Θ[3]) wiederzugeben ist.[4]) Sucht man daher zu verschiedenen Temperaturen t die experimentelsten Werte der mittleren Atomwärme und bestimmt damit jeweils[3]) einen Wert für Θ, so erhält man folgende theoretischen Werte für den Temperatureffekt:

Tabelle 5.

t °C	Θ ° abs.	M	$\frac{\Delta R}{R}$ in % nach Debye	Waller	Exp.
50	1 000	0,0014	0,14	0,3	
− 80	660	0,0044	0,44	0,9	2,0
− 185	520	0,009	0,9	1,8	
− 215	400	0,016	1,6	3,2	

Als vernünftigster Wert für t ist wohl − 80° C. anzusehen, als Mittel zwischen Zimmertemperatur und Temperatur der flüssigen Luft; indes bleibt der zugehörige theoretische Wert des Temperatureffektes wesentlich kleiner als der in dieser Arbeit bestimmte, auch wenn man die Wallersche Rechnung zugrundelegt. Dies steht im Einklang zu der Tatsache, daß außer der Braggschen Arbeit die experimentellen Untersuchungen stets einen stärkeren Temperatureffekt ergaben als die Debyesche Theorie.

Würzburg, Physikal. Inst. der Universität, Nov. 1925.

1) Ztschr. f. Phys. 17. S. 398. 1923.

2) Landolt-Börnstein, 5. Aufl., Tab. 256.

3) Nernst, Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Tab. II.

4) Die für Kalkspat genauere Born-Kármánsche Theorie der spez. Wärme läßt leider keine Anwendung auf die Debyesche Theorie des Wärmeeffekts zu.

(Eingegangen 26. Februar 1926.)

2. *Über das Flächen- und Fadenmanometer*[1]) *von Ernst Brüche.*

(Danziger Dr.-Ing.-Dissertation.)

Inhalt: Einleitung. — I. Das Fadenmanometer: 1. Grundtatsache; 2. Quarzfadenmanometer; 3. Vor- und Nachteile des Fadenmanometers; 4. Bisherige Verbesserungsversuche. — II. Das Flächenmanometer: 5. Theoretische Erwägungen über das Flächenmanometer; 6. Praktische Ausführung des Flächenmanometers; 7. Eichung und vorläufiger Vergleich des Flächenmanometers mit dem Fadenmanometer; 8. Aufstellung und Prüfung der Formel des Flächenmanometers für das Gebiet der Eichung. — III. Gleichung und Empfindlichkeit bei Faden- und Flächenmanometer; 9. Genaue Formel und Näherungsformel; 10. Vergleich der genauen Formel mit der Erfahrung; 11. Größe des Fehlers bei Benutzung der Näherungsformel; 12. Charakter der Empfindlichkeitskurve von Faden- und Flächenmanometer; 13. Zahlenmäßige Angabe der Meßgenauigkeit beim Flächenmanometer. — Schluß: Anwendungsmöglichkeiten. — Zusammenfassung.

Buchstabenbezeichnung der wichtigsten Größen.

p = Druck, Θ = Halbwertszeit,
μ = Molekulargewicht, Θ_0 = Halbwertszeit bei $p = 0$,
η = Koeffizient der inneren Reibung, Θ_∞ = Halbwertszeit bei $p = \infty$.

Einleitung.

Bei einer Reihe von Untersuchungen in Gasen, z. B. bei Untersuchung der Absorption, der Reflexion und der Diffusion von Elektronen, muß man den kleinen Druck, unter dem das Gas steht, bis auf einige Prozent genau kennen. Gewöhnlich wird für solche Messungen im Druckgebiet von 5—200 ZT[2]) als Druckmeßinstrument das McLeod benutzt, das indessen in zwei Fällen nicht brauchbar ist: Erstens versagt es bei der Druckmessung von Dämpfen, zweitens ist es für aggressive

1) Vgl. Vortrag des Physikertages in Danzig 1925. Das Flächenmanometer, ein verbessertes Quarzfadenmanometer. Phys. Ztschr. 26. S. 717. 1925.

2) Als Druckeinheit wurde in dieser Arbeit das Zehntausendstel Millimeter ($^1/_{10\,000}$ mm) Quecksilbersäule benutzt in der Abkürzung ZT.

Gase wie z. B. Chlor, Brom nicht benutzbar, da das Quecksilber von diesen Gasen angegriffen wird.

Will man solche Dämpfe und Gase auf die obengenannten Eigenschaften untersuchen, so wird man daher ein anderes Druckmeßinstrument als das MacLeod benutzen müssen.

Durchsicht der Literatur ergibt, daß nur zwei absolute Manometer die Bedingung der Unangreifbarkeit erfüllen. Das sind: Das absolute Manometer des Hrn. Knudsen[1]) und das Fadenmanometer der Herren Haber und Kerschbaum[2]), dessen Grundgedanke auf Langmuir zurückgeht.[3]) Das Knudsenmanometer kommt wegen der sehr langen Dauer einer Messung für häufigen Gebrauch kaum in Betracht. Aber auch das Haber-Kerschbaumsche Instrument hat eine Reihe von großen Unbequemlichkeiten für die Benutzung, die seine Verwendung stark erschweren, wenn nicht unmöglich machen.

Ich habe nun versucht, dieses Instrument zu verbessern. Das Resultat ist das Flächenmanometer[4]), das im Intervall von 5—200 ZT den Druck bis auf einige Prozent genau zu messen gestattet. Dies Manometer soll im folgenden in seiner Entwicklung und in seinen Eigenschaften besprochen werden. Es wird sich dabei zeigen, daß dies Manometer zwischen 0,1 ZT und 5000 ZT jedem gewünschten Druckbereich von rund zwei Zehnerpotenzen angepaßt werden kann.

I. Das Fadenmanometer.

1. Grundtatsache.

Ein einseitig eingespannter elastischer Faden, z. B. aus Glas oder Quarz, der durch Auslenken in Schwingungen versetzt worden ist, wird seine Schwingungsamplitude mit der Zeit verkleinern, bis er schließlich wieder zur Ruhe kommt. Diese Bewegungsabnahme ist einerseits durch die Dämpfungs-

1) M. Knudsen, Ein absolutes Manometer. Ann. d. Phys. 32. S. 809. 1910.

2) Haber und Kerschbaum, Messung kleiner Drucke mit einem schwingenden Quarzfaden. Ztschr. f. Elektrochem. 20. S. 296. 1914.

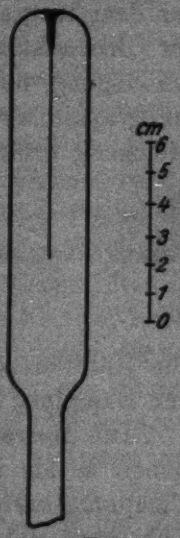
3) Langmuir, Chemical reaktions at very low pressures. Journal American Chemical Society 35. S. 105 1913. i. b. S. 107 oben.

4) Der Name *Flächen*manometer soll auf den wesentlichen Teil des Instrumentes, die gesonderte Dämpfungsfläche, im Gegensatz zum *Faden*manometer hinweisen.

wirkung des umgebenden Gases andrerseits durch die Eigenreibung der Fadenteilchen gegeneinander verursacht. Je größer der Gasdruck in dem Raum ist, in dem der Faden schwingt, um so größer wird die Gasdämpfung sein und um so eher wird der Faden wieder zur Ruhe kommen. Man kann so aus der Geschwindigkeit des Abklingens der Bewegung auf den im Raume herrschenden Druck schließen.

2. Quarzfadenmanometer.

Hr. Langmuir hat als erster die Dämpfung einer Fadenschwingung bei kleinen Drucken dazu benutzt, eine qualitative Aussage über die Änderung des Druckes in einer Glühbirne während des Brennens zu machen, und zwar brachte er zu diesem Zweck in der Glühbirne einen Quarzfaden an. Als Fadenmaterial wurde deshalb Quarz gewählt, weil die innere Reibung des Quarzes besonders klein ist, so daß beim Quarz der Einfluß der Eigendämpfung gegenüber dem der Gasdämpfung zurücktritt. Die Herren Haber und Kerschbaum haben sich dann mit diesem Quarzfadenmanometer, dessen Form in Fig. 1 dargestellt ist, eingehend beschäftigt und es durch Entwicklung der Theorie zu quantitativen Messungen geeignet gemacht. Als ein Maß für die Dämpfung benutzten sie die „Halbwertszeit Θ", d. h. diejenige Zeit, in der die Schwingungsamplitude auf den halben Wert zurückgeht. Es interessiert letzten Endes der Zusammenhang dieser Größe, die direkt beobachtet werden kann, mit dem gesuchten Gasdruck. Die Ableitung der Beziehungsgleichung muß in zwei Schritten erfolgen. Zunächst wird man — das ist eine rein formale Folgerung aus der Schwingungsgleichung — die Halbwertszeit mit den Konstanten der Differentialgleichung der gedämpften Schwingung in Zusammenhang bringen. Dann besteht der zweite wichtigere Schritt darin, diese Schwingungskonstanten für das spezielle Problem physikalisch zu deuten, d. h. die Dämpfungskonstante $\varkappa$ mit dem Gasdruck p in Verbindung zu setzen.



Das Fadenmanometer.
Fig. 1.

Es soll nun die Ableitung der Halbwertszeitformel gegeben werden, wie sie sich auch in der Haber-Kerschbaumschen Arbeit findet, hier indessen zum Teil etwas ausführlicher, sofern es das Verständnis der nächsten Abschnitte erfordert. Aus der Differentialgleichung der gedämpften elastischen Schwingung

$$m \cdot \frac{d^2x}{dt^2} + \varkappa \frac{dx}{dt} + \alpha^2 x = 0 \,, \tag{1}$$

in der die Dämpfung der Geschwindigkeit proportional gesetzt ist, ergibt sich das Integral:

$$x = x_0 e^{-\frac{\varkappa}{2m} t} \sin \nu t \,. \tag{2}$$

Für den vorliegenden Fall interessiert nun nur der Faktor, der dem langsamen Rückgang der Amplitude entspricht. Bei der Beobachtung sieht man infolge der schnellen Fadenschwingung nur die Reihe der Umkehrpunkte deutlich, die bei graphischer Darstellung mit der Zeit als Abszisse die Gleichung erfüllen:

$$x = x_0 e^{-\frac{\varkappa}{2m} t} \,. \tag{3}$$

Daraus folgt sofort die Halbwertszeit:

$$\Theta = 2 \left(\frac{m}{\varkappa}\right) \ln 2 \,. \tag{4}$$

Die Halbwertszeit Θ ist der zu bewegenden Masse m direkt, der Dämpfung $\varkappa$ indirekt proportional.

Die Herren Haber und Kerschbaum fassen in ihrer Arbeit m als Masse der Längeneinheit des Fadens, $\varkappa$ als Dämpfungskraft auf die Längeneinheit auf. Das ist zunächst nicht ganz einleuchtend, doch zeigt eine genaue Durchrechnung des Problems ausgehend von der Gleichung der elastischen Linie, daß man auch bei exakter Durchrechnung auf die gleiche Endformel mit geringfügig geänderter Konstante kommt.

Die Dämpfungskonstante $\varkappa$ setzt sich additiv aus zwei Teilen zusammen, deren erster die vom Druck abhängige Gasdämpfung darstellt, während der zweite der Eigenreibung des Quarzfadens Rechnung trägt:

$$\varkappa = \varkappa_{\text{gas}} + \varkappa_{\text{elastisch}} \,. \tag{5}$$

Ausgehend von dem gaskinetischen Charakter der Dämpfungserscheinung haben die Herren Haber und Kerschbaum

die Druckdifferenz an der Vorder- und Hinterseite eines mit der Geschwindigkeit 1 cm/sec bewegten Flächenstücks berechnet. Sie finden, daß

(6) $$x_{gas} \text{ proportional } \sqrt{\mu} \cdot p \quad \text{ist.}$$

Das Molekulargewicht μ kommt in die Gleichung, weil es sich um eine Dämpfung durch Stoßwirkung handelt.

Die Formel für die Halbwertszeit wird somit:

(7) $$\Theta = 2\left(\frac{m}{x}\right)\ln 2 = \frac{\text{Konst}}{K \cdot \sqrt{\mu}\, p + x_{elastisch}}$$

oder unter anderer Bezeichnung der Konstanten:

(8) $$\frac{1}{\Theta} = K\sqrt{\mu}\, p + \frac{1}{\Theta_0}.$$

Das erste Glied der Gleichung stellt den Einfluß des Gases dar. Daher wächst die Konstante K mit der Fadenfläche und zwar bei gleicher Länge proportional mit dem Fadenradius. Das zweite Glied der Gleichung stellt den Einfluß der Eigenreibung des Fadens dar. Es wächst in seiner Wirkung schnell mit dem Fadenquerschnitt, d. h. mit einer höheren Potenz des Radius, daher überwiegt bei einer Vergrößerung des Fadenquerschnittes der Zuwachs dieses Gliedes bei weitem den des ersten Gliedes. Die Herren Haber und Kerschbaum haben daher für ihre Manometer sehr dünne Fäden (0,20 mm ϕ, 90 mm Länge) verwenden müssen. Der Verkleinerung des Fadenquerschnittes ist aber durch die hierdurch bedingte Veränderung des ganzen Schwingungsvorganges und durch Auftreten von Fehlerquellen wie Oberschwingungen im Faden eine Grenze gesetzt. Bei möglichst günstig gewählten Fäden ist der Einfluß des Eigenreibungsgliedes immer noch sehr merklich, so daß die Empfindlichkeit nach kleineren Drucken zu stark abfällt. Z. B. 0,1 ZT und 0,3 ZT sind kaum mehr unterscheidbar, wie aus den Daten der Haber-Kerschbaumschen Arbeit entnommen werden kann. Die Herren Haber und Kerschbaum konnten die für kleine Absolutdrucke abgeleitete Formel (8) im Bereich von 1 ZT bis etwa 150 ZT bestätigen. Als Beispiel für die Größenordnung der Halbwertszeiten, die mit einem solchen Manometer in Wasserstoff und Sauerstoff beobachtet wurden, diene folgende Tabelle, die sich auf das günstigste Instrument der Haber-Kerschbaumschen Arbeit bezieht.

Tabelle 1.

Druck p in ZT	Halbwertszeit Θ in sec. (abgerundet)	
	Wasserstoff	Sauerstoff
0,1	740	785
1	710	620
10	510	360
100	160	40

3. Vor- und Nachteile des Fadenmanometers.

In der folgenden Aufzählung sind die Vorteile des Fadenmanometers gegenüber anderen Manometern aufgeführt, welche den Versuch einer weiteren Verbesserung lohnend erscheinen lassen. Dann sind die Nachteile für die Benutzung, deren Beseitigung wünschenswert erscheint, zusammengestellt.

A. Vorteile.

a) „Absolutes Manometer". Als solches mißt es Gase und Dämpfe. Vorteil gegenüber dem McLeod.
b) Erfaßbarkeit des Meßvorganges durch eine in allen Größen physikalisch deutbare Gleichung.
c) Baumaterial: Nur Glas und Quarz. Daher ist es leicht entgasbar und für fast alle Gase und Dämpfe verwendbar. Vorteil gegenüber Manometern mit großen Metallmassen oder erhitzten Teilen.
d) Einfachheit im Bau.
e) Geringe Größe. Daher läßt es sich nahe dem Versuchsraum anbringen.

B. Nachteile.

a) Abhängigkeit vom Molekulargewicht. Dieser Nachteil ist prinzipieller Natur und daher nicht zu beseitigen.
b) Stark sinkende Empfindlichkeit bei Übergang zu kleinen Drucken wegen des wachsenden Einflusses der Eigenreibung des Quarzfadens.
c) Lange Dauer einer Gesamtmessung von 3—20 Minuten.
d) Schwierigkeiten beim Erregen der Schwingungen durch Klopfen an dem Außenrohr. Bei ungeschicktem Stoß treten Lissajousche Figuren auf, was abermals Zeitverlust bei der Messung bedeutet.

e) Subjektive Ablesung bei Beobachtung der Schwingung in einem Telemikroskop mit Okularskala, was mit Rücksicht auf die lange Beobachtungsdauer eine große Unannehmlichkeit darstellt.

f) Starke Erschütterungsempfindlichkeit, so daß die Schwingung, wenn z. B. eine Diffusionspumpe in der Nähe in Betrieb ist, überhaupt nicht zur Ruhe kommt.

4. Bisherige Verbesserungsversuche.[1])

Hr. Henglein[2]) erreicht durch Verwendung eines schwach elliptischen Fadenquerschnittes, daß der Faden vorzugsweise in einer Ebene schwingt, daß also das Auftreten Lissajouscher Figuren erschwert wird.

Hr. Scott[3]) beseitigt die Unannehmlichkeit des Anstoßes durch Klopfen am Außenrohr dadurch, daß er am Ende des Quarzfadens Eisenteilchen befestigt. Diesen Gedanken kann man in zweierlei Weise ausnutzen, doch wird er in beiden Fällen einen Nachteil bedingen. Entweder man schmilzt die Eisenteilchen in Quarz ein, wodurch aber die schwingende Masse erheblich vergrößert wird. Die hierdurch bedingte Vergrößerung der Halbwertszeiten kann zwar durch Wahl eines dickeren Fadens wieder herabgedrückt werden, doch wird durch die Wahl eines dickeren Fadens die Eigenreibung erhöht und damit die Empfindlichkeit für kleinere Drucke vermindert werden (vgl. Abschnitt 12). Oder man läßt die Eisenteilchen uneingeschmolzen, dann sind allerdings Masse und Halbwertszeiten nicht sehr vergrößert, aber man verzichtet damit auf den Vorteil der Unangreifbarkeit. Hr. Scott scheint[4]) den

---

1) Dieser Abschnitt ist nachträglich in vorliegende Arbeit eingeschoben worden, da mir die Veröffentlichungen der Herren Scott und Coolidge erst nach Niederschrift der Arbeit bekannt wurden. Daher konnten die Ergebnisse dieser Veröffentlichungen in die anderen Abschnitte der Arbeit nicht überall organisch eingearbeitet werden.

2) Fr. A. Henglein, Der thermische Zerfall des Chlors. Ztschr. f. anorg. u. allg. Chem. 123. S. 145. 1922.

3) D. H. Scott, A Determination of the Vapour Pressures of Caesium and Rubidium, an a Calculation of their Chemical Constants. Phil. Mag. 47. S. 32. 1924.

4) „The problem was finally solved by fusing about three turns of very fine iron wire on the tip of the quartz fibre . . .“

zweiten Weg gewählt zu haben wie aus der Absolutgröße von Θ und Θ_0 zu schließen ist.

Hr. Coolidge[1]) verwendet zwei Quarzfäden, die dort, wo sie befestigt sind, 1 cm Abstand voneinander haben, während sie am freien Ende zusammenlaufen und miteinander verschmolzen sind. Dadurch wird die Gefahr des Auftretens Lissajouscher Figuren ganz vermieden. Ist die Fadenverschmelzung geschickt ausgeführt, so wird keine erhebliche Änderung der schwingenden Masse und also auch keine Änderung des Schwingungs- und Dämpfungsvorganges eintreten.

Zusammenfassend muß man sagen, daß alle diese Verbesserungen nur kleinerer Art sind. Ein sehr erheblicher Fortschritt zur Beseitigung der Nachteile *b* bis *f* ist nicht gemacht oder doch nur — wie bei Hrn. Scott — durch Aufgabe eines Vorteils erkauft.

Mathematisch ist die Unmöglichkeit einer erheblichen Verbesserung des Fadenmanometers in seiner einfachsten Form darin begründet, daß die drei den Vorgang in Schwingungs- und Dämpfungsverhältnissen bestimmenden Größen m, α^2, $\varkappa$ beim Fadenmanometer unlösbar miteinander verknüpft sind. Vergrößert man den Fadendurchmesser um die Dämpfungsfläche zu erhöhen und damit die Halbwertszeit zu verkleinern, so wird zwangsmäßig der Querschnitt, die Masse und die rücktreibende Kraft erhöht, so daß der erzielte Vorteil mindestens wieder kompensiert wird. Es muß daher versucht werden, diese drei Größen voneinander unabhängig zu machen.

II. Das Flächenmanometer.

5. Theoretische Erwägungen über das Flächenmanometer.

Das Grundziel für die konstruktive Verbesserung des Fadenmanometers sei hier nochmals präzisiert:

Die drei den Bewegungsvorgang in Schwingungs- und Dämpfungsverhältnissen bestimmenden Größen m, α^2, $\varkappa$ sind voneinander unabhängig wählbar zu machen.

Diese Aufgabe habe ich durch Umformung des *Faden-* in das *Flächen-*Manometer zu lösen versucht:

---

1) A. S. Coolidge, The upper range of the quarts-fibermanometer. Journ. Amer. Chemical Society. 45. S. 1687. 1923 und The bifilar quartzfibermanometer. Ebenda. 46. S. 680. 1924.

Als schwingendes System wird eine ebene Quarzfläche benutzt, die an zwei Quarzbändern aufgehängt ist (s. Fig. 2). Die Quarzfläche ist in Flächengröße (x!) und Dicke (m!), die Quarzbänder sind in Querschnitt und Länge (α^2!) frei wählbar.[1])

Es möge nun die Bedeutung der drei Größen α^2, (m/x), m diskutiert und gezeigt werden, inwiefern die gewünschte Unabhängigkeit und damit ein Fortschritt erreicht ist.

A. Bedeutung von α^2.

Die Größe α^2 ist beim Flächenmanometer durch Aussuchen passender Fäden wählbar, ohne daß eine der anderen Größen merkbar geändert wird, da die Masse und Dämpfungsfläche der Fäden gegenüber der gesondert angebrachten Quarzfläche stets klein sein wird. Durch diese Wahlmöglichkeit kann ohne Änderung von Θ — denn in der Formel (4) für Θ steht α^2 nicht — die Schwingungsdauer beliebig verändert werden.

Durch diese freie Wahl der Schwingungsdauer hat man die Möglichkeit die Erschütterungsempfindlichkeit zu verringern und die Ablesebedingungen zu verbessern. Glücklicherweise erfordert beides das gleiche, nämlich eine Verlangsamung der Schwingung. Dazu kommt der weitere Vorteil, daß bei langsamer Schwingung die Eigenreibung der Aufhängefäden sehr zurücktritt, so daß die Empfindlichkeit für das Gebiet kleiner Drucke steigt.

B. Bedeutung von (m/x).

Da die Masse der Fäden gegenüber der der Dämpfungsfläche vernachlässigt werden kann, wird:

$$m = \varrho \cdot a \cdot f, \tag{9}$$

wobei bedeutet: ϱ = Dichte des Quarzes,
a = Dicke der Dämpfungsfläche,
f = Flächeninhalt der Dämpfungsfläche.

---

1) Infolge der Anwendung der gesonderten Dämpfungsfläche handelt es sich beim Flächenmanometer nicht allein um eine elastische, sondern um eine Kombination zwischen elastischer und Gravitationsschwingung, wobei der elastische Anteil überwiegt. Aus Gründen der Darstellung wird die Schwingung für die folgenden Betrachtungen als rein elastisch angesehen werden. Bemerkt sei, daß die genauere Durchrechnung diese Vereinfachung rechtfertigt.

Ebenso ist die Dämpfung $\varkappa$ der Flächengröße f proportional, so daß man erhält:

$$\left(\frac{m}{\varkappa}\right) = \frac{\varrho a f}{\sigma f} = \frac{\varrho}{\sigma} a. \tag{10}$$

Bei Einführung dieses Wertes für $(m/\varkappa)$ in die Gleichung (4) wird die Halbwertszeit:

$$\Theta = C \cdot a. \tag{11}$$

Die Halbwertszeit nimmt mit der Flächendicke linear zu, so daß man bei Wahl sehr dünner Flächen kleine Halbwertszeiten erhält.

C. Bedeutung von m allein.

Auf die Halbwertszeit hat die Flächengröße keinen Einfluß, wie Formel (11) aussagt. Das liegt daran, daß bei Flächenvergrößerung die zu bewegende Masse und die dämpfende Fläche beide linear vergrößert werden. Indessen wird durch diese Flächenvergrößerung der Schwingungsvorgang verlangsamt, d. h. die Schwingungsdauer des Systems erhöht, was für die Erschütterungsempfindlichkeit und die Ablesebedingungen zu berücksichtigen ist.

Die Abhängigkeit der Halbwertszeit von der Flächendicke nach Gleichung (11) ermöglicht es, einen magnetischen Anstoß zu verwenden. Verringert man nämlich die Dicke der Dämpfungsfläche eines in Dämpfungs- und Schwingungsverhältnissen zufriedenstellenden Manometers, so kann man eine Zusatzmasse, welche der ersparten Masse gleich ist, an der Fläche anbringen, ohne dadurch die Halbwertszeit oder die Schwingungsdauer zu verändern. Die Zusatzmasse läßt sich als ein in Quarz eingeschmolzenes Eisendrähtchen ausbilden.

Man kann demnach sagen, daß durch Anwendung einer gesonderten Dämpfungsfläche die in obiger Aufzählung genannten Nachteile erheblich verringert, z. T. sogar beseitigt werden können, im einzelnen:

Zu b) Infolge der Verringerung des Einflusses der Eigendämpfung der Fäden steigt die Empfindlichkeit des Manometers bei Übergang zu kleinen Drucken, wie später noch ausführlich gezeigt werden wird (s. Abschnitt 12).

Zu c) Die Dauer einer Druckbestimmung kann gegenüber dem Fadenmanometer weitgehend herabgedrückt werden.

Zu d) Die schwierige Erregbarkeit fällt bei der Benutzung des magnetischen Anstoßes vollständig fort.

Zu e) Bei der starken Verlangsamung des Schwingungsvorganges wird eine relativ bequeme Beobachtung am Projektionsschirm möglich.

Zu f) Bei der starken Verlangsamung der Schwingungsvorganges ist eine Resonanz zwischen der langsamen Systemschwingung und den schnell aufeinander folgenden Erschütterungsstößen (Pumpe) nicht mehr zu befürchten.

Bemerkt sei noch, daß das Flächenmanometer alle diejenigen Veränderungen mit enthält, welche schon früher zur Verbesserung des Fadenmanometers angewandt wurden.

6. Praktische Ausführung des Flächenmanometers.

Nach den Erwägungen des vorigen Abschnittes wurde eine große Reihe von Manometern hergestellt, die sich durch Stärke der Aufhängefäden, Größe und Dicke der Dämpfungsflächen unterschieden. Diese Modelle waren sehr roh ausgeführt, die Dämpfungsfläche war aus Aluminiumfolie, Quarzfäden und Eisenkern einfach mit Schellack angekittet. In wie weit gehendem Maße man so die Halbwertszeit verändern kann, zeigt die Tatsache, daß bei zwei Manometern bei gleichem Druck von 10 ZT Halbwertszeiten von rund einer Stunde bzw. einer Minute beobachtet wurden. Nachdem durch diese Vorversuche die günstigen Abmessungen von Fäden und Flächen für den gewünschten Druckbereich von 5—200 ZT festgestellt worden waren, wurden zwei Manometer sorgfältig ausgeführt. Alle Teile, auch die des Haltegestells, wurden aus Quarz hergestellt. Das fertiggeblasene Manometer wurde schließlich in eine passende Glasröhre eingeführt, in der es unter Reibung festsaß, wozu die Quarzfedern F angebracht worden waren. Das eine dieser Manometer, welches die kleineren Halbwertszeiten hatte, wird im folgenden beschrieben (siehe Fig. 2).

Das äußere Glasrohr, in dem das Quarzstäbchengestell sitzt, hat etwa 4 cm Weite. An dem horizontal liegenden Trägerstäbchen T des Gestells ist das bewegliche System angeschmolzen. Es besteht aus zwei Quarzbändern B von 75 mm Länge und 0,8 × 0,1 mm Querschnitt, die oben an das er-

wähnte feststehende Stäbchen, unten an ein Quarzblatt[1]) von 25 × 25 mm Fläche bei 0,04 mm Stärke angeschmolzen sind. Durch die Wahl eines flachen Querschnitts für die Aufhänge-

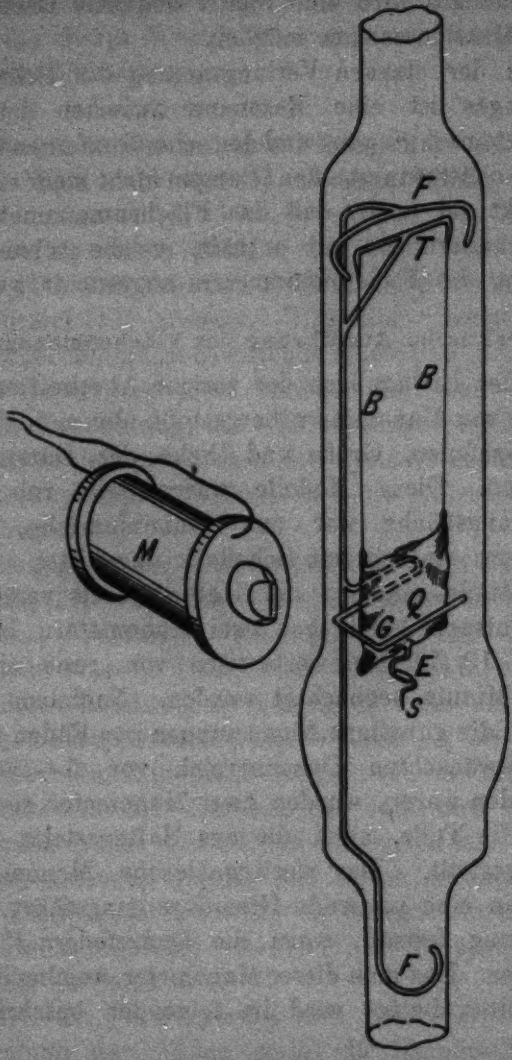


Fig. 2. Das Flächenmanometer.

1) Der Firma W. C. Heraeus, Hanau, verdanken wir die Herstellung geeigneter Quarzblättchen. Sie wurden durch Aufblasen einer Kugel, Einfallenlassen einer Kugelzone, Herausschneiden und Geraderichten hergestellt.

fäden wird die Gefahr des Auftretens von Schwingungen, die senkrecht zu der gewünschten Schwingungsrichtung liegen, verringert. Die Dämpfungsfläche trägt am unteren Ende einen in ein sehr dünnwandiges Quarzröhrchen eingeschmolzenes Eisendrähtchen *E* von 7 mm Länge und 0,5 mm Durchmesser. Darunter ist noch eine Spitze *S* angebracht, die ein scharfes Schattenbild bei der Projektion ergibt. Durch eine um die Dämpfungsfläche herumgreifende Gabel *G* wird der zum Schwingen zur Verfügung stehende Raum geeignet eingegrenzt und eine stets gleiche Anfangslage erzielt. Die Dauer einer vollen Schwingung des Systems beträgt 0,45 sec. Die geringere Schwingungsdauer von 0,33 sec. des anderen ausgeführten Instruments wurde bereits als unangenehm für die Beobachtung empfunden.

Die optische Einrichtung zum Entwerfen des Schattenbildes des Zeigers *S* auf der Projektionsfläche (2×7 cm) besteht aus einer kleinen Wolfram-Punktlampe mit Kondensorlinse, durch die die Zeigerspitze scharf beleuchtet wird und einer Objektivlinse, die den Zeiger als Schattenbild auf der Projektionsfläche abbildet. Das Schattenbild erscheint auf hellem Grunde, und wird auch bei der Bewegung, besonders an den Umkehrpunkten der Schwingung deutlich genug wahrgenommen. Bei zu schneller Schwingung wird es schwach und ist dann schwer zu sehen. Die Projektionsfläche wurde aus dünnem Gummi hergestellt (Stück eines Fahrradschlauches). Auf ihr sind 5 Strichmarken im gleichen Abstande von etwa 12 mm voneinander durch Ritzen des Gummis angebracht, wodurch die Markenstriche sehr schmal ($< 0{,}1$ mm) und trotzdem sehr deutlich (schwarzer Körper!) gemacht werden konnten. Mit Hilfe einer Schraubvorrichtung kann diese Gummiskala mehr oder weniger gespannt werden, so daß die Markenentfernung je nach Bedarf zwischen 10 und 14 mm eingestellt werden kann. Ist das schwingende System in Ruhe, so fällt das Bild der Zeigerspitze mit der mittleren Marke 0 zusammen, während bei Erregung des Elektromagneten *M* sich die Spitze mit einer der äußeren Marken 2 deckt, wobei die Dämpfungsfläche an der einen Gabelzinke anliegt. Durch diesen Anschlag wird stets die gleiche Anfangsstellung des Zeigerbildes erreicht. Mit der Stoppuhr wird die Halbwertszeit, als Spanne

zwischen Ausschaltung des Stromes und dem Augenblick gemessen, in dem die Umkehr der Schwingung gerade in dem entsprechenden innenliegenden Markenstrich 1 erfolgt.

7. Eichung und vorläufiger Vergleich des Flächenmanometers mit dem Fadenmanometer.

Das Manometer wurde mit folgenden Gasen durch Vergleich mit dem Mc Leod geeicht:

Wasserstoff	Luft
Helium	Argon
Neon	Krypton[1]).

Diese Gase wurden gewählt, um die Formel in einem möglichst großer Bereich der Molekulargewichte prüfen zu können. Bei den Messungen mußte starke Kühlung mit flüssiger Luft angewendet werden, da sich Fett- und Quecksilberdämpfe durch Verringerung der Halbwertszeiten und Schwanken der Werte stark bemerkbar machten.

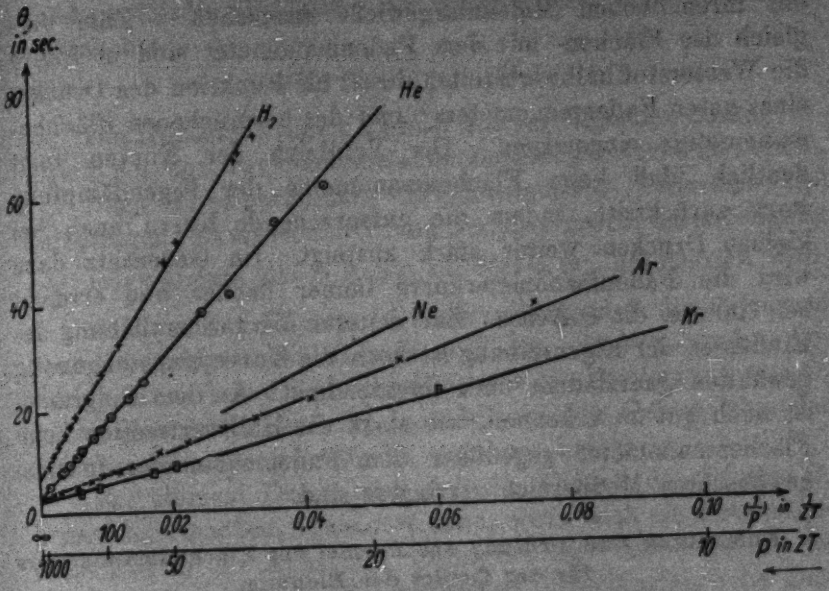
In Fig. 3[2]) sind die Versuchswerte in einer Abschnitt 8 näher begründeten Art aufgetragen. Dabei stellt jeder eingetragene Punkt ein Mittel aus 2—5 Einzelmessungen dar.

Das Streuen der Werte, besonders bei kleinen Drucken ist einerseits durch den immer mehr wachsenden Maßstab, andrerseits durch die mit sinkendem Druck abnehmende Meßgenauigkeit des Mc Leod bedingt. Aus diesem Grunde wurde der Vergleich mit dem Mc Leod nur bis etwa 20 ZT durchgeführt, ohne daß dies die Grenze der Messungen mit dem Flächenmanometer bedeutet. Das Verhalten des Manometers für kleinere Drucke wird in Abschnitt 9, 11 und 12 diskutiert werden. Als eine weitere Fehlerquelle, die sich besonders stark bei kleinen Drucken bemerkbar machte, ist der schon oben erwähnte starke Einfluß der Fett- und Quecksilberdämpfe

---

1) Eine direkte Eichung des besprochenen Manometers mit Krypton wurde nicht vorgenommen. Die angegebenen Kryptondaten sind für das andere oben erwähnte Quarzflächenmanometer erhalten und unter Benutzung der Gleichungskonstanten beider Manometer auf das hier besprochene umgerechnet worden.

2) Die Luftpunkte sind nicht eingetragen, da die Zeichnung sonst wegen der Häufung der Punkte bei großem Druck unübersichtlich werden würde. Aus dem gleichen Grunde sind auch die Ne-Punkte nicht eingetragen (vgl. dagegen Fig. 5).



$\Theta = f\left(\frac{1}{p}\right)$ für das *Flächen*manometer

Fig. 3.

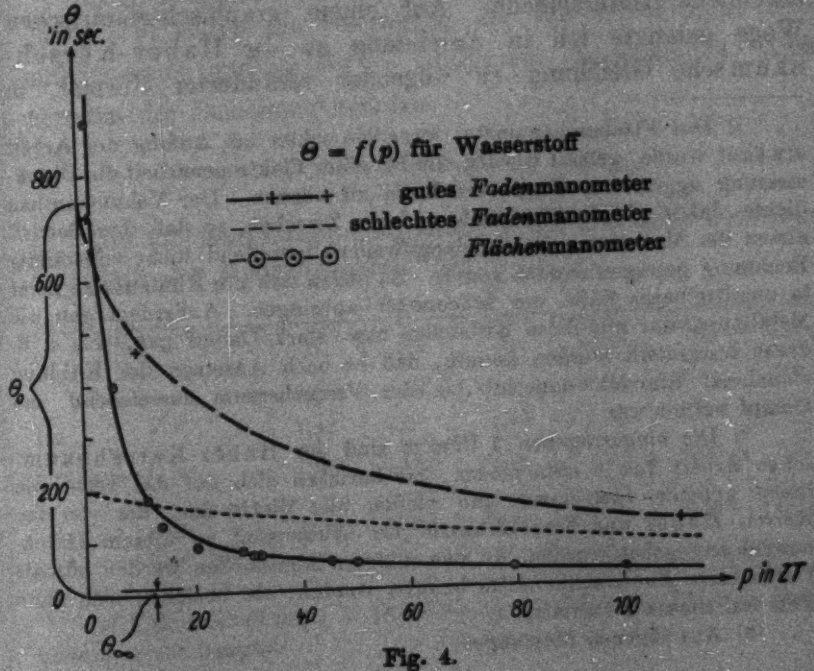


Fig. 4.

mit ihrem hohen Molekulargewicht anzusehen.[1]) Zum Vergleich des Flächen- mit dem Fadenmanometer sind in Fig. 4 die Wasserstoffhalbwertszeiten direkt als Funktion des Druckes eines guten Fadenmanometers[2]) und des besprochenen Flächenmanometers eingetragen. Der Vergleich der Kurven zeigt deutlich, daß beim Flächenmanometer der Eigendämpfung stark zurücktritt, indem die entsprechende Kurve auch bei kleinen Drucken weiter stark ansteigt. Im Gegensatz dazu wird die Fadenmanometerkurve immer flacher und erreicht bei 750 sec. die Θ-Achse. Zur weiteren Veranschaulichung des Einflusses der Eigenreibung ist noch die Kurve eines ungünstig gewählten Quarzfadens[3]) mit eingezeichnet. An dem Diagramm ist auch gut zu erkennen, wie stark die Halbwertszeiten beim Flächenmanometer gegenüber dem Fadenmanometer in dem gewünschten Meßbereich verringert sind.

8. Aufstellung und Prüfung der Formel des Flächenmanometers für das Gebiet der Eichung.

Der genauere Vergleich der gemessenen Flächenmanometerwerte mit der Haber-Kerschbaumschen Formel ergibt erhebliche Unterschiede. Auf einem graphisch-empirischen Wege gelangte ich in Anlehnung an die Haber-Kerschbaumsche Gleichung zu folgender veränderter Formel, in

---

1) Das Flächenmanometer war, wie schon am Anfang der Arbeit erwähnt wurde, gebaut worden, um bei einer Elektronenarbeit die Druckmessung aggressiver Gase vornehmen zu können. Der Vakuumaufbau diente daher gleichzeitig auch anderen Zwecken, so daß den Bedürfnissen der Manometer die Fettdampffreiheit betreffend nicht vollständig Rechnung getragen werden konnte. So ließen sich die Kühlansätze nicht in unmittelbarer Nähe der Manometer anbringen. Außerdem gab die Metallapparatur mit ihren Kittstellen usw. stark Dampf gab, was z. B. daran festgestellt werden konnte, daß es nach Ansetzen der Kühlung manchmal Stunden dauerte, bis der Versuchsraum ausreichend von Dampf befreit war.

2) Die eingetragenen 3 Punkte sind der Haber-Kerschbaumschen Arbeit Tab. 6 entnommen. Sie beziehen sich auf das beste von ihnen gebaute Instrument und stellen alle Werte dar, die von den Herren Haber und Kerschbaum für Wasserstoff in diesem Druckbereich angegeben wurden. In den späteren Abschnitten werden oftmals Daten eines Fadenmanometers benutzt werden, sie beziehen sich dann stets auf dieses Instrument.

3) Aus eigenen Messungen.

welcher Θ_∞ die Bedeutung der Halbwertszeit beim Druck unendlich hat.

$$\Theta = \frac{C}{\sqrt{\mu}} \left(\frac{1}{p}\right) + \Theta_\infty. \tag{12}$$

Die Gültigkeit dieser Formel soll im folgenden durch Vergleich mit den Versuchswerten im einzelnen untersucht werden.

Dazu ist es vorteilhaft, die gemessenen Θ-Werte über $(1/p)$ aufzutragen. Es müssen sich dann Gerade ergeben, deren Neigung $\frac{C}{\sqrt{\mu}}$ ist, während die Θ-Achse im Werte Θ_∞ geschnitten wird.

a) Form der Kurven. Die Erwartung, daß die Θ-Kurven über $(1/p)$ aufgetragen, Gerade sind, ist, wie Fig. 3 zeigt, bestätigt. Dies beweist gleichzeitig, daß die Fortlassung von Θ_0 in der Manometergleichung jedenfalls in dem Gebiet, über das sich die Auftragung erstreckt, durchaus berechtigt ist

Bei kleinem Druck muß sich der Einfluß des Gliedes Θ_0 bemerkbar machen, besonders dann, wenn noch ein Fettdampfrückstand in der Apparatur vorhanden ist. Es sei jedoch an dieser Stelle nur darauf hingewiesen. Die ausführliche Diskussion dieses Einflusses bringt Abschnitt 11.

b) Abhängigkeit vom Molekulargewicht μ. Nach der Gleichung (12) sollen die Neigungen der für verschiedene Gase aufgenommen und im $\Theta\left|\left(\frac{1}{p}\right)\right.$-Diagramm dargestellten Eichgeraden die Beziehung erfüllen:

$$\frac{d\Theta}{d\left(\frac{1}{p}\right)} = \frac{C}{\sqrt{\mu}}. \tag{13}$$

Die folgende Zusammenstellung zeigt, daß diese Beziehung innerhalb der Meßgenauigkeit erfüllt ist.

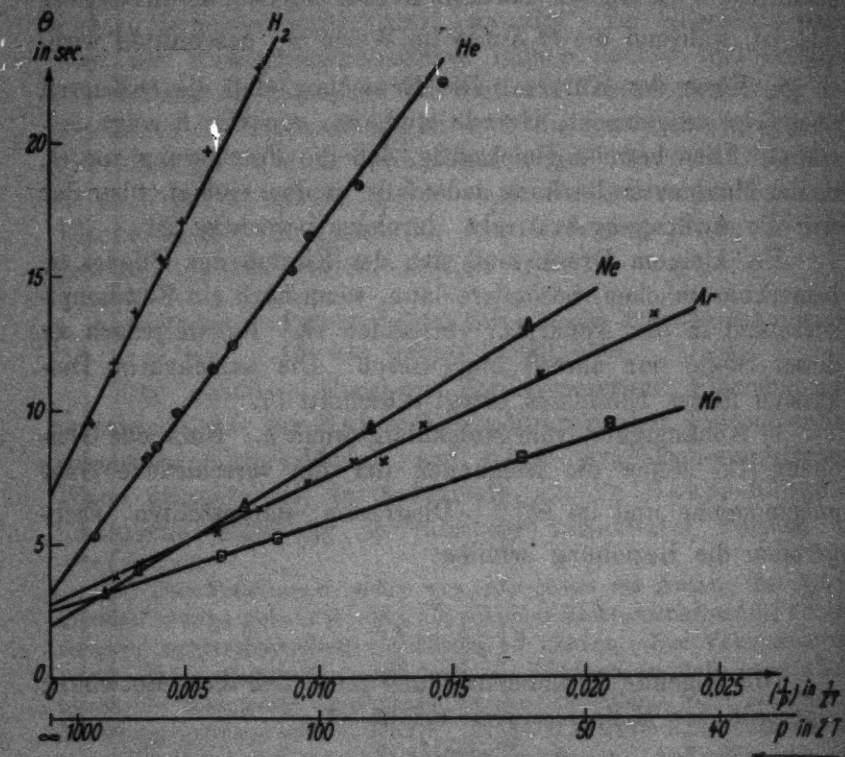
Tabelle 2.

	H_2	He	Ne	Luft	Ar	Kr [1])
μ	2,02	4,00	20,2	28,9	40,0	82,9
$\sqrt{\mu}$	1,42	2,00	4,49	5,37	6,32	9,10
$d\Theta/d\left(\frac{1}{p}\right)$	1980	1360	610	510	450	320
$C=\sqrt{\mu}\cdot\left[d\Theta/d\left(\frac{1}{p}\right)\right]$	2810	2720	2740	2740	2840	(2920)

Mittel: $C = 2770$.

1) Vgl. Anmerkung 1 S. 708. Der Kryptonwert für C ist zur Mittelbildung nicht benutzt.

c) Θ_∞ in Abhängigkeit vom Gase. Das Glied Θ_∞ mußte zunächst rein als Rechengröße in die Gleichung eingeführt werden, um Übereinstimmung zwischen Formel und Versuchswerten zu erzielen. Es ergab sich dabei wie es besonders gut auf Fig. 5[1]), in welcher der hier interessierende Teil der Fig. 3 vergrößert wiedergegeben ist, zu ersehen ist, daß dies Θ_∞ für



$\Theta = f\left(\frac{1}{p}\right)$ für das *Flächen*manometer (Ausschnitt aus Fig. 3).

Fig. 5.

jedes Gas ein anderes ist, aber mit dem Molekulargewicht in keiner Beziehung steht. Eine Vermutung über den physikalischen Sinn dieses Gliedes liegt indessen nicht fern besonders, wenn man an eine andere entsprechende Erscheinung, nämlich das Strömen von Gasen durch Kapillarröhren, denkt. Auch

1) Vgl. Anmerkung 2 S. 708.

hier bedürfen die einfachen Knudsenschen Formeln[1]), in denen allein das Molekulargewicht steht, einer Korrektion beim Übergang zu höheren Drucken, indem die innere Reibung mehr und mehr zur Geltung kommt. Versucht man auf Grund dieser Überlegung unser Θ_∞ in Zusammenhang mit η, dem Koeffizienten der inneren Reibung, zu bringen, so führt tatsächlich schon der einfachste Ansatz[2]):

$$\Theta_\infty = \frac{D}{\eta} \tag{14}$$

zum Erfolg, wie folgende Tabelle zeigt:

Tabelle 3.

Gas	H_2	He	Ne	Luft	Ar	Kr
μ . . .	2,02	4,00	20,2	28,9	40,0	82,9
Θ_∞ . .	6,9	3,2	2,0	3,4	2,8	2,5
η[3]) . . .	$9{,}3 \cdot 10^{-5}$	$19{,}8 \cdot 10^{-5}$	$31 \cdot 10^{-5}$	$18{,}2 \cdot 10^{-5}$	$22{,}4 \cdot 10^{-5}$	$25 \cdot 10^{-5}$
$D = \Theta_\infty \cdot \eta$	$64 \cdot 10^{-5}$	$63 \cdot 10^{-5}$	$62 \cdot 10^{-5}$	$62 \cdot 10^{-5}$	$63 \cdot 10^{-5}$	$(63 \cdot 10^{-5})$

Mittel: $D = 63 \cdot 10^{-5}$.

Die Formel des Flächenmanometers lautet somit im Eichungsbereiche von 20—700 ZT, wenn man die ermittelten Zahlenwerte der Konstanten einsetzt:

$$\Theta = \frac{2770}{\sqrt{\mu}} \left(\frac{1}{p}\right) + \frac{63 \cdot 10^{-5}}{\eta}. \tag{15}$$

d) Nebeneinflüsse. Die durch Gleichung (14) dargestellte Beziehung gilt bei sehr hohem Druck über 5000 ZT, d. h. weit außerhalb des in Frage kommenden Gebiets nicht mehr. Die Werte von Θ nähern sich von da ab nicht mehr dem

1) M. Knudsen, Die Gesetze der Molekularströmung und der inneren Reibungsströmung der Gase durch Röhren, Ann. d. Physik 28. S. 75. 1909.

2) Hr. Scott (a. a. O.) benutzt sein Fadenmanometer im Druckbereich von 0,1—1 mm Quecksilbersäule. Infolge des hohen Drucks wird die freie Weglänge, obwohl dünne Fäden benutzt wurden, von den Größenordnungen der Fadenausmessungen, so daß das Glied Θ_∞ starken Einfluß gewinnt. Er stellt dieselbe Beziehung auf wie Gleichung (14), nur daß er auf Grund seines Versuchsmaterials den Exponenten zu 1,05 angibt, was mit meinen Werten nicht im Widerspruch steht.

3) Die η-Werte sind als Mittelwerte für 20° C aus den Tabellen von Landolt-Börnstein 1923 entnommen.

durch Extrapolation der Eichgeraden ermittelten Θ_∞-Werte, sondern fallen wesentlich rascher ab. Das mag durch eine der Turbulenz entsprechende Erscheinung bedingt sein, indem dann an den Rändern der bewegten Dämpfungsfläche Wirbel auftreten usw.

Eine geringe Temperaturabhängigkeit zeigt nach den Herren Haber und Kerschbaum die Konstante C. Ebenso ist natürlich auch η temperaturabhängig, was bei Dampfdruckmessungen heißer Dämpfe oder auch schon bei erheblicher Änderung der Raumtemperatur zu berücksichtigen wäre.

So findet auch Hr. Coolidge experimentell eine erhebliche Temperaturabhängigkeit, deren Einfluß er durch Kühlung des ganzen Instruments mit Schnee eliminiert.

Diese Temperaturabhängigkeit konnte auf meine Messungen keinen merklichen Einfluß haben, da die Raumtemperatur während der ganzen Dauer der Versuche nur geringfügig um 20° schwankte. Eine gewisse Kontrolle für die Richtigkeit dieser Angabe ist auch darin zu erblicken, daß die zu verschiedenen Stunden und Tagen ausgeführten Messungen recht gut untereinander übereinstimmende Punkte ergaben.

III. Gleichung und Meßgenauigkeit beim Faden- und Flächenmanometer.

9. Genaue Formel und Näherungsformel.

Um Faden- und Flächenmanometer ihrem eigentlichen Wesen nach vergleichen zu können, ist es zunächst notwendig, eine allgemein gültige von jeder Vernachlässigung freie Formel zu besitzen, die die Gleichungen beider Instrumente umfaßt. Man erhält gleichsam durch Vereinigung von (8) und (12)

$$\Theta = \frac{1}{\frac{\sqrt{\mu}}{C} p + \frac{1}{\Theta_0 - \Theta_\infty}} + \Theta_\infty \tag{16}$$

oder durch Auflösung nach p:

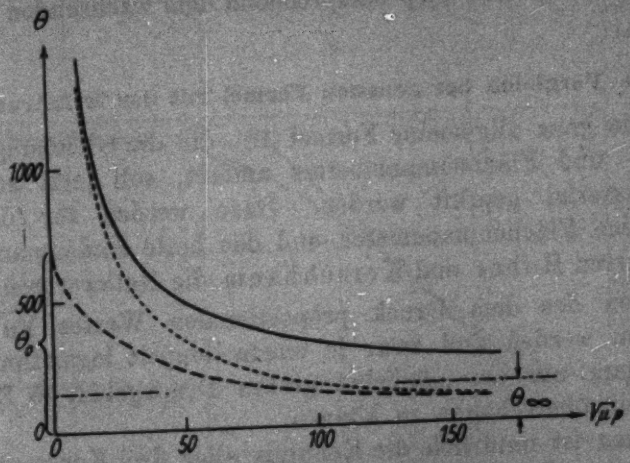
$$p = \frac{C}{\sqrt{\mu}} \left[\frac{1}{\Theta - \Theta_\infty} - \frac{1}{\Theta_0 - \Theta_\infty} \right]. \tag{17}$$

Diese Gleichung stellt eine Hyperbelschar dar, wenn man Θ und p als Koordinaten und μ als veränderlichen Parameter betrachtet. Da nun μ und p stets nur in der Kombination

$\sqrt{\mu} \cdot p$ auftreten, kann man die Kurvenschar in eine einzige Kurve zusammenfassen, wenn man als Koordinaten Θ und $\sqrt{\mu p}$ wählt und Θ_∞ zunächst für alle Gase gleich voraussetzt. Dadurch wird eine mathematisch übersichtliche Darstellungsweise erzielt. Es wird:

$$\sqrt{\mu p} = C\left[\frac{1}{\Theta - \Theta_\infty} - \frac{1}{\Theta_0 - \Theta_\infty}\right]. \tag{18}$$

Aus dieser allgemeinen Gleichung läßt sich die Gleichung des Fadenmanometers und die des Flächenmanometers ableiten



$\Theta = f(\sqrt{\mu p})$ für das *Faden*manometer ——
*Flächen*manometer ——
„*Ideal*"-Manometer - - - -

Fig. 6.

und zwar gelangt man zur Gleichung des Fadenmanometers, wenn man $\Theta_\infty = 0$ setzt:

$$\sqrt{\mu p} = C\left[\frac{1}{\Theta} - \frac{1}{\Theta_0}\right]. \tag{19}$$ (*Faden*manometer.)

Entsprechend erhält man die Gleichung des Flächenmanometers, wenn man $\Theta_0 = \infty$ setzt:

$$\sqrt{\mu p} = C\left[\frac{1}{\Theta - \Theta_\infty}\right]. \tag{20}$$ (*Flächen*manometer.)

Berücksichtigt man schließlich *nur* die Gasdämpfung, so gelangt man zur Gleichung des „Ideal"-Manometers. Für diesen Fall ist $\Theta_\infty = 0$ und $\Theta_0 = \infty$

$$\sqrt{\mu p} = C\left[\frac{1}{\Theta}\right]. \tag{21}$$ („*Ideal*"-Manometer.)

Die Kurven, die den letzten drei Gleichungen entsprechen, sind in Fig. 6 zusammengestellt. Dabei sind, da es hier nur auf den Kurvencharakter, nicht auf die absoluten Halbwertszeiten wirklicher Instrumente ankommt, die Proportionalitätskonstanten C in den drei Gleichungen gleichgesetzt worden. Man erkennt deutlich, wie sich die Kurven des Faden- und Flächenmanometers von der Hyperbel des „Ideal"-Manometers ablösen und zwar die Kurve des Fadenmanometers bei kleinen $\sqrt{\mu p}$ entsprechend dem wachsenden Einfluß des Θ_0, die Kurve des Flächenmanometers bei großen $\sqrt{\mu p}$ entsprechend dem wachsenden Einfluß des Θ_∞.

10. Vergleich der genauen Formel mit der Erfahrung.

Die ganz allgemeine Formel (18), die die Gleichungen des Faden- und Flächenmanometers umfaßt, soll jetzt am Versuchsmaterial geprüft werden. Dazu werden für das besprochene Flächenmanometer und das beste Fadenmanometer der Herren Haber und Kerschbaum die Halbwertszeiten als Funktion des dem Druck proportionalen Wertes $\sqrt{\mu p}$ aufgetragen werden und zwar in einem doppelt logarithmischen Diagramm um ein möglichst großes Druckgebiet (5 Zehnerpotenzen) überschauen zu können.

Dazu ist natürlich die Kenntnis aller drei Konstanten des Flächen- und des Fadenmanometers notwendig.

Für das Flächenmanometer sind die zwei Konstanten C und D bzw. Θ_∞ aus Abschnitt 8 bekannt. Sie können ohne Bedenken aus der Näherungsformel entnommen werden, da ihre Bestimmung in dem Grenzgebiet großer Drucke geschah, in dem Θ_0 noch ohne Einfluß ist. Den unmittelbarsten Beweis für die Übernahmemöglichkeit gibt die noch zu zeigende Übereinstimmung zwischen Kurve und Versuchspunkten. Die dritte bisher noch nicht angegebene Konstante Θ_0 ließ sich nicht genau bestimmen, da es nicht gelang, den Versuchsraum im strengen Sinne dampffrei zu machen.[1]) Der nach langem Pumpen und Kühlen gemessene Wert von Θ war 2400 sec. Das allein durch die Größe der Eigenreibung der Quarzfäden bedingte Θ_0 muß aber noch wesentlich größer sein, wie man

1) Vgl. Anmerkung 1 S. 710.

es rechnerisch durch Vergleich des Energieumsatzes beim Flächen- und Fadenmanometer abschätzen kann. Trotzdem wurde dieses größte gemessene Θ, welches nur z. T. auf der Quarzreibung und zum anderen Teil auf der Wirkung des Dampfrückstandes beruht, für Θ_0 angesehen. Das kann man tun, wenn man gleichzeitig die $\sqrt{\mu}p$-Werte in den Formeln als Überschuß über den $\sqrt{\mu}p$-Wert des konstanten Dampf-

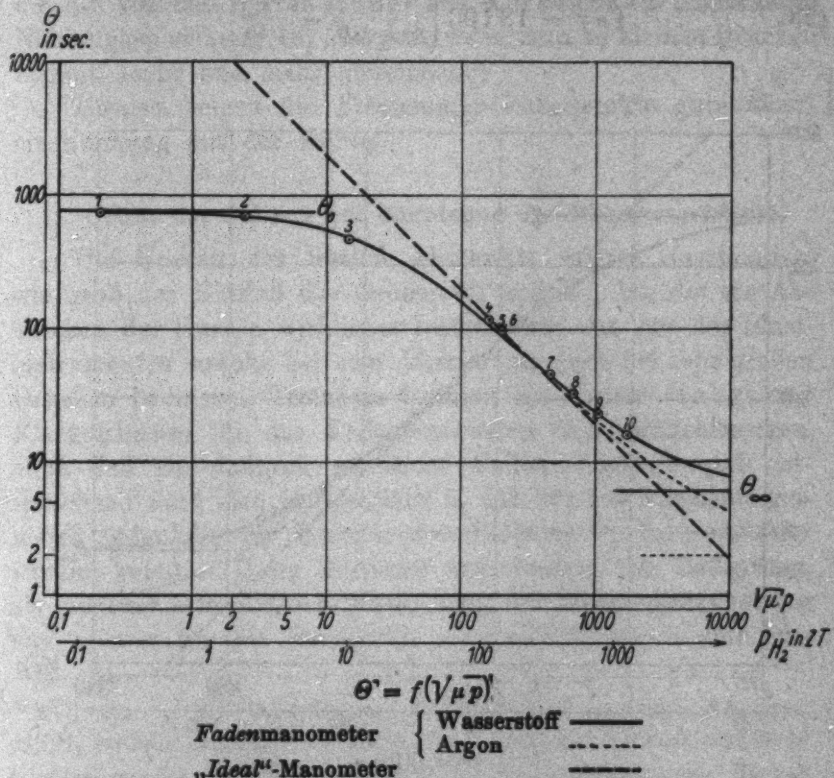


Fig. 7.

rückstandes — sozusagen als Nullwert — rechnet. In diesem Sinne werde für die weitere Darstellung gesetzt:

$$\Theta_0 = 2400 \text{ sec.}$$

Besonders betont sei, daß diese Festlegung von Θ_0 für unsere Darstellung insofern ungünstig ist, als alle diejenigen Nachteile überhöht hervortreten werden, die klein sind, wenn Θ_0 groß ist.

Die allgemeine Formel des Flächenmanometers lautet somit zahlenmäßig z. B. für Wasserstoff:

$$\sqrt{\mu p} = 2770 \left[\frac{1}{\Theta - 6{,}9} - \frac{1}{2400} \right]. \tag{22}$$

Die entsprechende Formel für das Fadenmanometer, deren Konstanten durch Neuauswertung[1]) des Haber-Kerschbaumschen Versuchsmaterials gewonnen wurde, wird:

$$\sqrt{\mu p} = 18100 \left[\frac{1}{\Theta - 6{,}0} - \frac{1}{740} \right]. \tag{23}$$

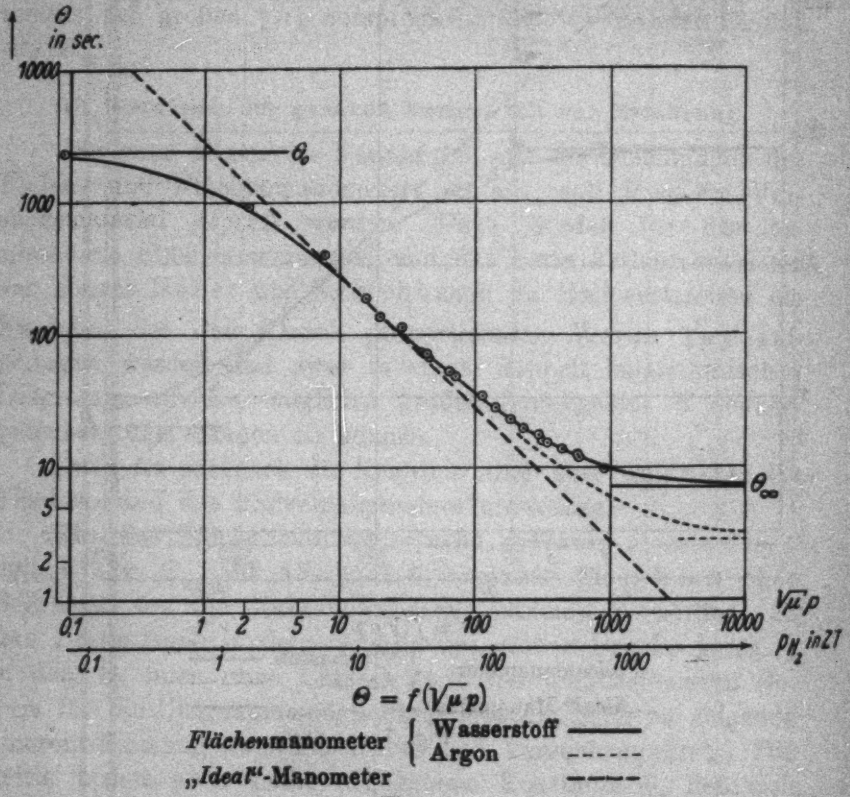


Fig. 8.

Die diesen beiden Formeln entsprechenden Kurven sind in den Figg. 7 und 8 für Wasserstoff und punktiert für Argon

1) Neuauswertung ist insofern notwendig als durch die Vernachlässigung von Θ_∞ in der Auswertung durch die Herren Haber und Kerschbaum auch die Konstante C merklich beeinflußt wird.

über $\sqrt{\mu p}$ gezeichnet worden[1]), darunter findet sich noch die Wasserstoffskala selbst. In die Diagramme sind die Wasserstoffeichpunkte eingezeichnet. Sie stammen beim Fadenmanometer aus der Tab. 6 der Haber-Kerschbaumschen Arbeit, wobei die Nummern über den Punkten die Versuchsnummer aus der Tabelle angeben. Die Punkte liegen recht genau auf unserer Kurve, während sie von der des „Ideal"-Manometers, in die die von den Herren Haber und Kerschbaum angewandte Näherungsgleichung (19) übergeht, wenn man zu kleinen Drucken kommt, mehr und mehr abweichen.[2])

Ebenso zeigen die Flächenmanometerpunkte gute Übereinstimmung mit der Kurve.

11. Größe des Fehlers bei Benutzung der Näherungsformel.

Die Kurven des letzten Abschnitts zeigten anschaulich, wie groß der Einfluß der Größen Θ_0 und Θ_∞ ist, die ein Abweichen der Kurven wirklicher Instrumente von der des Idealinstrumentes sowohl bei sehr kleinen als auch bei sehr großen Drucken bedingen. Trotzdem konnten die Herren Haber und Kerschbaum für das Fadenmanometer Θ_∞ vernachlässigen, ohne daß sie dadurch merkliche Fehler machten und entsprechend fand sich in Abschnitt 8, daß für das Flächenmanometer jedenfalls im Bereich der Eichung Θ_0 vernachlässigt werden konnte. Diese Tatsache war insofern von Bedeutung, als sie eine erfreuliche Vereinfachung der Manometergleichung und — was für die Benutzung sehr wichtig ist — eine ein-

---

1) Die in der Darstellung des Abschnitts 9 gemachte Annahme, daß Θ_∞ für alle Gase gleich sei, kann jetzt natürlich nicht mehr aufrecht erhalten werden. Daher werden die über $\sqrt{\mu p}$ aufgetragene Kurven verschiedener Gase nur so lange übereinstimmen, als η bzw. Θ_∞ ohne Einfluß ist. Wasserstoff und Argon sind wegen ihrer extremen η-Werte für die Zeichnung ausgewählt. ($\eta_{H_2} = 9{,}3 \cdot 10^{-5}$; $\eta_{Ar} = 22{,}4 \cdot 10^{-5}$.)

2) Bei veränderter Wahl der Konstanten C, wie es automatisch geschieht, wenn man sie ohne Rücksicht auf das Θ_∞-Glied bestimmt, (vgl. Auswertungsmethode der Herren Haber und Kerschbaum), konnten die Herren Haber und Kerschbaum einen besseren Anschluß der Näherungs- an die Versuchskurve erzielen. Diese veränderte Wahl der Konstanten C würde sich in unserem Schaubild 7 in einer Parallelverschiebung der Kurve des Idealmanometers nach rechts zeigen.

fache Darstellung des Eichdiagramms [gerade Linien bei Auftragung von Θ über $(1/p)$] ermöglichte.

Da man jetzt aber weiß, daß bei Anwendung der Näherungsgleichungen systematische Fehler entstehen *müssen*, wird man nach der zahlenmäßigen Größe dieser Fehler fragen um darüber entscheiden zu können, ob bzw. in welchem Bereiche die Anwendung der viel bequemeren Näherungsformeln zulässig ist.

Es sei daher folgende Frage gestellt: Um wieviel Prozent messe ich den Druck falsch:

a) bei Vernachlässigung von Θ_∞,

b) „ „ „ Θ_0?

Dazu möge angenommen werden, daß die Näherungsgleichung aus der vollständigen Gleichung durch Vernachlässigung des entsprechenden Gliedes hervorgegangen sei, so daß also das C der vollständigen Gleichung ungeändert in die Näherungsgleichung übernommen worden sei.

Die auf elementarem Wege unter Benutzung der Gleichungen (18), (19) und (20) ausgerechneten Formelwerte für die auf den fehlerhaften Druckwert bezogenen prozentualen Fehler sind:

a) bei Vernachlässigung von Θ_∞

$$d_a = 100\,\frac{\Theta_\infty(\Theta_0 - \Theta_\infty)}{(\Theta - \Theta_\infty)(\Theta_0 - \Theta_\infty - \Theta)}, \tag{24}$$

b) bei Vernachlässigung von Θ_0

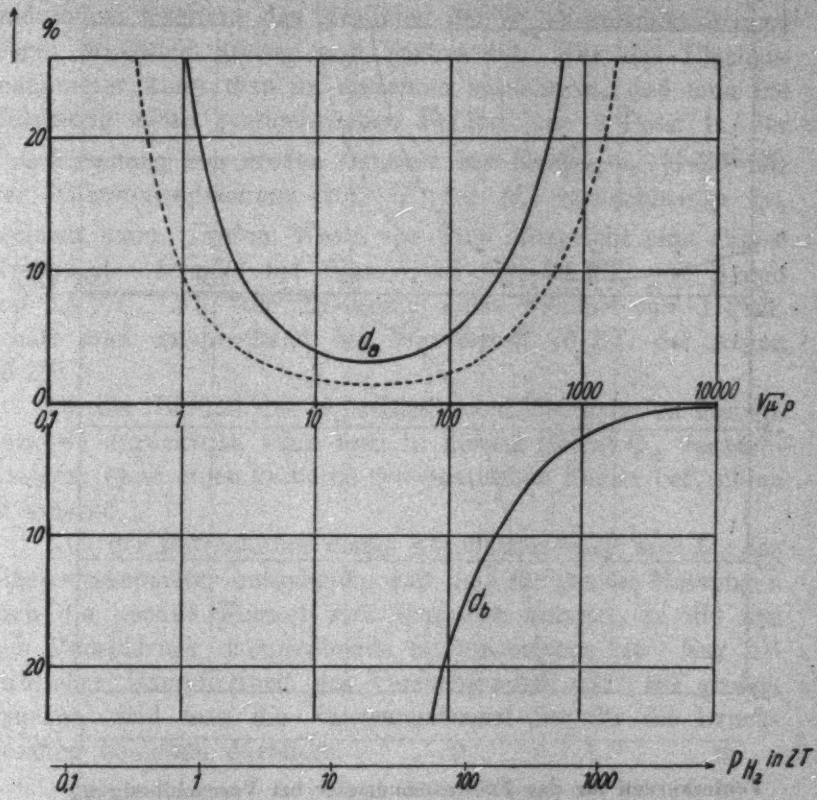
$$d_b = -\,100\,\frac{\Theta - \Theta_\infty}{\Theta_0 - \Theta_\infty}. \tag{25}$$

In den Figg. 9 und 10 sind die Ergebnisse der zahlenmäßigen Auswertung der Formeln für Wasserstoff und punktiert auch für Argon eingetragen, wobei die Θ_0-Vernachlässigungskurven für Wasserstoff und Argon wegen ihrer eng benachbarten Lage nicht getrennt gezeichnet worden sind.

Beim Fadenmanometer gibt das verhältnismäßig flache Minimum der Θ_∞-Vernachlässigungskurve die Möglichkeit in einem mittleren von $\sqrt{\mu}\,p = 8$ bis $\sqrt{\mu}\,p = 80$ ausgedehnten Bereiche bei Fortlassung des Θ_∞-Gliedes leidlich richtig zu messen. Man kann nämlich durch geeignete Veränderung[1])

1) Vgl. Anmerkung 2 S. 719.

der Konstanten C erreichen, daß das Kurvenminimum bis zur $\sqrt{\mu}\,p$-Achse herunterrückt, d. h. daß die Fehler in dem mittleren Bereiche Null bzw. sehr klein werden. Diese veränderte Gleichungskonstante C kann jedoch nur in einem kleinen Bereich richtige Werte liefern. Sie ändert sich außerdem von



Fehlerkurven für das *Faden*manometer bei Vernachlässigung

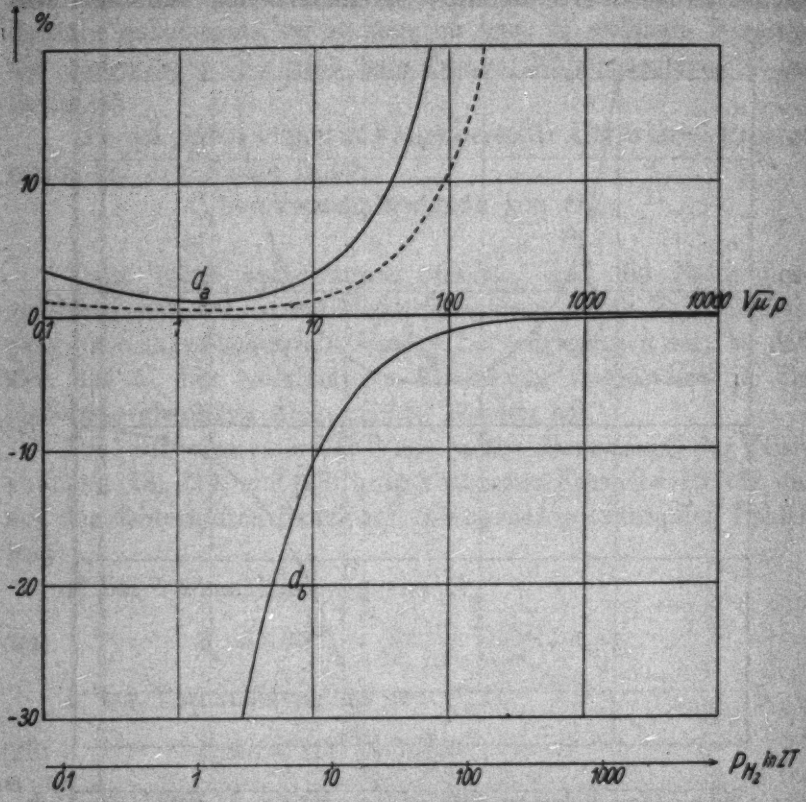
von Θ_∞. d_a-Kurve { Wasserstoff ——— / Argon - - - - - -

von Θ_0. d_b-Kurve { Wasserstoff ——— / Argon

Fig. 9.

Gas zu Gas, da die Minima der Θ_∞-Vernachlässigungskurven nach Fig. 9 verschiedene Höhen über der Druckachse haben. Gerät man beim Messen aus diesem mittleren Bereich heraus, so wird man erhebliche Fehler machen. Bei kleinen Drucken ist das indessen insofern ohne Bedeutung, als die Meßgenauig-

keit hier sowieso, infolge des großen Einflusses des Θ_0-Gliedes sehr klein ist (vgl. Abschnitt 12). Der prinzipielle Fehler wird daher von Meßfehlern in diesem Bereich vollständig überdeckt werden. Anders ist es bei Übergang zu großen Drucken, wo



Fehlerkurven für das *Flächen*manometer bei Vernachlässigung

von Θ_∞. d_a-Kurve { Wasserstoff ——— / Argon - - - - -

von Θ_0. d_b-Kurve { Wasserstoff ——— / Argon

Fig. 10.

durch die in der Literatur öfter erfolgte Benutzung der Näherungsformel Fehler von mehreren 10 Proz. entstehen können.

Sehr deutlich ist in der Darstellung auch, wie außerordentlich stark schon bei großen $\sqrt{\mu}\,p$-Werten der Einfluß des Θ_0-Gliedes ist.

Der Vergleich der Figg. 9 und 10 läßt erkennen, wie wesentlich günstiger die Kurven des Flächenmanometers liegen, indem erstens sämtliche Kurven nach kleineren Drucken hin verschoben sind, so daß die Vernachlässigung des Θ_0 bei großen und des Θ_∞ bei sehr kleinen Drucken möglich wird und indem zweitens das Minimum der Θ_∞-Vernachlässigungskurve erheblich breiter und flacher ist. Für das Flächenmanometer kann man im einzelnen entnehmen, daß man bei Zulassung eines systematischen Fehlers von 3 Proz. in der Druckmessung von großen Drucken her bis $\sqrt{\mu}p = 41$ ZT mit der Näherungsgleichung (20), in der Θ_0 vernachlässigt ist, rechnen kann. Diesem Werte von $\sqrt{\mu}p$ entspricht eine untere Grenze des Drucks bei Wasserstoff von 29 ZT, bei Argon von 6,5 ZT. Für die Zulassung eines Fehlers von 1 Proz. erhält man entsprechend bei Wasserstoff 70 ZT, bei Argon 16 ZT.

Da der Einfluß des Θ_∞-Gliedes bei Übergang zu kleinen Drucken zurücktritt, kann man in diesem Gebiet Θ_∞ vernachlässigen, ohne einen größeren systematischen Fehler befürchten zu müssen.

Aus der Betrachtung dieses Abschnittes wird man für das Flächenmanometer entnehmen, daß man für genaue Messungen auch die genaue Formel wird benutzen müssen, in die das dem Dampfdruck entsprechende Θ_0 einzusetzen ist. Nur bei wirklicher Dampffreiheit des Versuchsraums oder bei großen Drucken wird man die Näherungsformel (20) für die Druckmessung benutzen dürfen.

12. Charakter der Empfindlichkeitskurven von Faden- und Flächenmanometer.

Unter Empfindlichkeit soll hier verstanden werden die Änderung der Halbwertszeit in Prozenten bei Änderung des Drucks um 1 Proz. Mathematisch formuliert lautet die Empfindlichkeit:

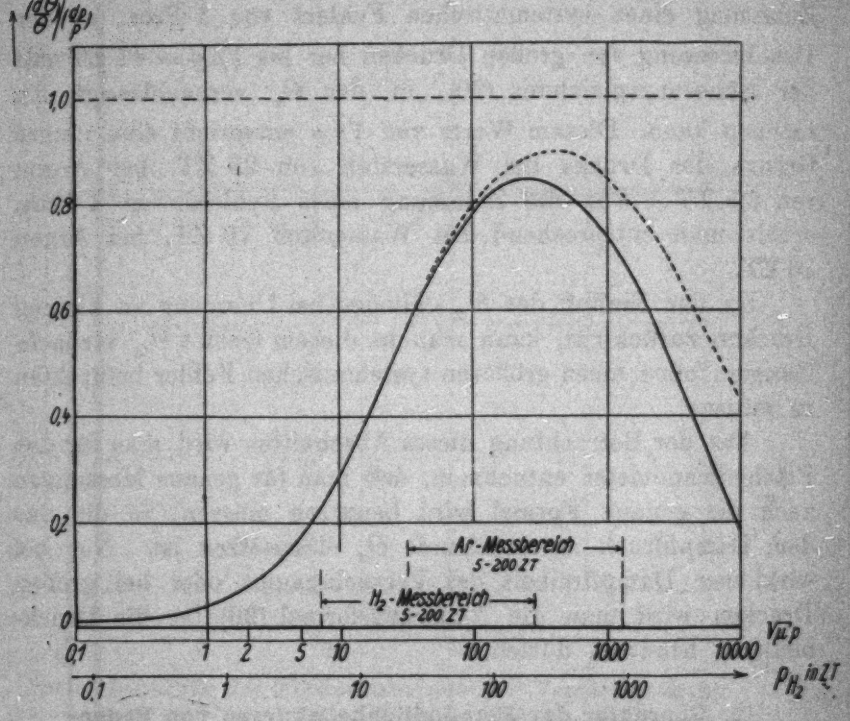
$$\varepsilon = \frac{\left(\frac{d\Theta}{\Theta}\right)}{\left(\frac{dp}{p}\right)} = \left(\frac{d\Theta}{dp}\right) \cdot \left(\frac{p}{\Theta}\right) . \tag{26}$$

Das Resultat der an Gleichung (16) vorgenommenen Differen-

ziation unter schließlicher Vernachlässigung von $\frac{\Theta_\infty}{\Theta_0 - \Theta_\infty}$ gegen 1 ist:

$$|\varepsilon| = \frac{1}{\frac{1}{\sqrt{\mu}\,p} \cdot \frac{C}{\Theta_0 - \Theta_\infty} + 1 + \sqrt{\mu}\,p \cdot \frac{\Theta_\infty}{C}} \cdot \tag{27}$$

Aus dieser Gleichung folgt für das „Ideal"-Manometer, bei dem $\Theta_0 = \infty$ und $\Theta_\infty = 0$ ist, daß die Empfindlichkeit



Empfindlichkeitskurve des *Faden*manometers { Wasserstoff ——— Argon - - - - - -
„*Ideal*"-Manometer – – – – – –
Fig. 11.

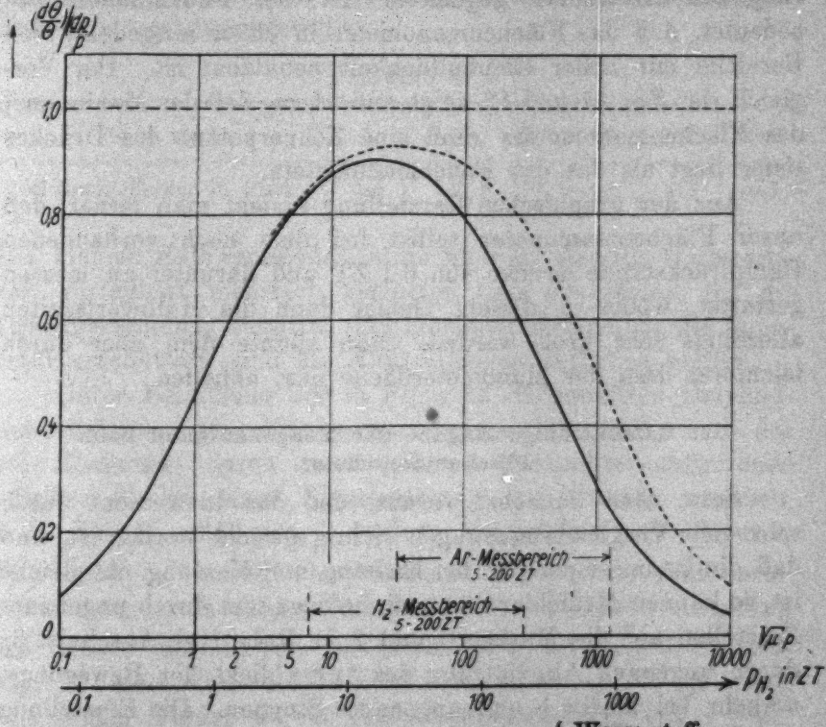
infolge obiger Definition eins ist. Halbwertszeit, Molekulargewicht und Druck sind ohne Einfluß auf die Empfindlichkeit.

Die Empfindlichkeitskurve der wirklichen Instrumente zeigt entsprechend Gleichung (27) ein Maximum, das mehr oder minder unter dem Grenzwert 1 des „Ideal"-Manometer bleibt, wie sich auch unmittelbar aus Figur 7 und 8 ersehen läßt,

in welchen die „Empfindlichkeit" der Kurvenneigung entspricht. Den beiden Größen Θ_∞ und Θ_0 entsprechen die beiden Nennersummanden:

$$\sqrt{\mu p} \cdot \frac{\Theta_\infty}{C} \quad \text{und} \quad \frac{1}{\sqrt{\mu p}} \cdot \frac{C}{\Theta_0 - \Theta_\infty},$$

von denen der erste entsprechend Θ_∞ bei großem Druck, der zweite entsprechend Θ_0 bei kleinem Druck Einfluß gewinnt.



Empfindlichkeitskurve des *Flächen*manometers { Wasserstoff ——— Argon - - - - - -
„*Ideal*"-Manometer – – – – –

Fig. 12.

Je nach der Größe der beiden Störungsglieder wird das Maximum bei höheren bzw. bei tieferen Drucken liegen, und so das betreffende Meßinstrument für höhere bzw. tiefere Drucke empfindlicher sein. Dabei wird die Lage des Empfindlichkeitsmaximums wesentlich vom Molekulargewicht und auch geringfügig von der für jedes Gas anderen Konstanten Θ_∞ abhängig sein. In Fig. 11 sind die Empfindlichkeitskurven des Haber-

Kerschbaumschen Fadenmanometers und in Fig. 12 die des Flächenmanometers für die Gase Wasserstoff und Argon eingetragen, und zwar in einem linearlogarithmischen Koordinatennetz über $\sqrt{\mu p}$. Diese Darstellungen zeigen, daß Faden- und Flächenmanometer eine der Form nach ähnliche Empfindlichkeitskurve haben, wobei das Maximum der Flächenmanometerkurve aber wesentlich breiter ist. Diese Verbreiterung der Empfindlichkeitskurve gegenüber der des Fadenmanometers bedeutet, daß das Flächenmanometer in einem ausgedehnteren Bereiche mit hoher Empfindlichkeit benutzbar ist. Der Vergleich der Fig. 11 und 12 zeigt außerdem, daß das Maximum[1]) des Flächenmanometers rund eine Zehnerpotenz des Druckes tiefer liegt als das des Fadenmanometers.

Aus der graphischen Darstellung ersieht man ferner, daß unser Flächenmanometer selbst bei dem noch vorhandenen Dampfrückstande Drucke von 0,1 ZT und darunter zu messen gestattet, wobei in diesem Gebiet dann die Halbwertszeiten allerdings sehr groß werden. Man könnte dem aber durch leichteren Bau der Manometerfläche usw. abhelfen.

13. Zahlenmäßige Angabe der Meßgenauigkeit beim Flächenmanometer.

Setzt man zunächst voraus, daß das Instrument durch sehr viele Vergleichsmessungen richtig geeicht worden ist, und daß die Raumtemperatur bei Eichung und Messung die gleiche ist, so können Meßfehler nur noch bedingt sein durch ungenaues Einstellen auf die Marken 0 und 2 in Ruhe (vgl. Abschnitt 6), durch ungenaue Abschätzung des Augenblicks der Bewegungsumkehr bei Marke 1 und ungenaues Stoppen. Die Einstellung der Marken in Ruhe kann mit aller Sorgfalt geschehen und mehrfach kontrolliert werden, so daß der Fehler der Einstellung bei 12 mm Markenabstand unter 0,05 mm liegen wird und daher vernachlässigbar klein ist. Diese Vermutung wurde dadurch geprüft, daß Linse und Skala nach 20maliger Messung der Halbwertszeit entfernt und die Skala verspannt wurde.

1) Hat man ein Manometer gebaut und seine Konstanten bestimmt, so kann man die Lage des Empfindlichkeitsmaximums nach der Formel berechnen: $(\sqrt{\mu p})_{max} = \frac{C}{\sqrt{\Theta_\infty (\Theta_0 - \Theta_\infty)}}$ die sich aus (27) ableiten läßt.

Nach erneutem Aufbau von Linse und Skala ergab eine wieder vorgenommene 20malige Messung der Halbwertszeit das gleiche Mittel. Der Fehler, der durch falsche Abschätzung der Bewegungsumkehr bei Marke 2 und durch fehlerhaftes Stoppen entsteht, wurde dadurch ermittelt, daß bei verschieden großen konstanten Drucken die Halbwertszeiten je 10mal gemessen wurden. Die dabei auftretenden mittleren Abweichungen eines Einzelwertes in Prozenten des Gesamtwertes sind in folgender Tabelle 4 zusammengestellt:

Tabelle 4.

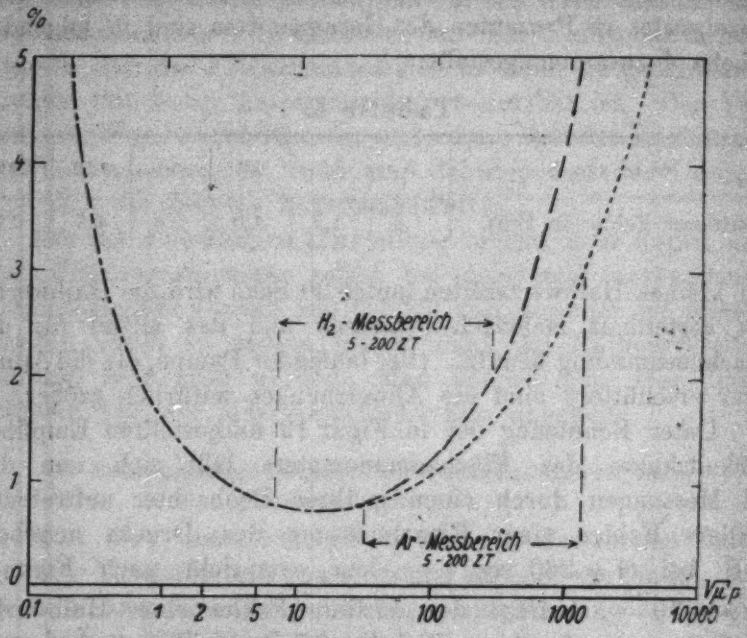
Θ in sec.	5	15	30	60	120	240
Mittlerer Fehler in Proz.	1,4	1,2	1,0	0,8	0,7	0,7

Bei kleinen Halbwertszeiten (unter 30 Sek.) wird die Halbwertszeit vorteilhaft mehrfach gemessen und das Mittel für die Druckbestimmung benutzt. (Bei laufender Pumpe, die die Apparatur erschüttert, sind die Abweichungen natürlich größer.)

Unter Benutzung der in Figur 12 dargestellten Empfindlichkeitskurve des Flächenmanometers läßt sich nun der bei Messungen durch einen geübten Beobachter auftretende mittlere Fehler einer Einzelmessung des Drucks angeben. Z. B. bei $\Theta = 260$ sec., — dem entspricht nach Figur 8 $\sqrt{\mu p} \sim 10$ —, beträgt der mittlere Fehler einer Halbwertszeitmessung nach obiger Tabelle 0,7 Proz. Einer Änderung des Drucks um 1 Proz. entspricht aber bei $\sqrt{\mu p} = 10$ nach Fig. 12 eine Änderung der Halbwertszeit um $\sim 0{,}9$ Proz. oder einem Fehler in der Halbwertszeitmessung von 1 Proz. entspricht ein Fehler in dem erhaltenen Druckwerte von $^1/_{0{,}9}$ Proz. Daher wird für die Druckmessung ein mittlerer Fehler von $^{0{,}7}/_{0{,}9} \sim 0{,}8$ Proz. zu erwarten sein. In Fig. 13 ist das Ergebnis der Umrechnung dargestellt, wobei die Benutzung der vollständigen Manometergleichung vorausgesetzt wurde. Die Kurven zeigen, daß die Meßgenauigkeit nach hohen Drucken zu schnell abfällt, was durch den Einfluß des Θ_∞-Gliedes und die Kürze der Beobachtungszeit bedingt ist.

Aus den Untersuchungen der letzten Abschnitte wird man folgern, daß das Optimum des im speziellen hier besprochenen

Instrumentes bei etwa $\sqrt{\mu p} = 30$ liegt und der günstige Meßbereich sich nur bis $\sqrt{\mu p} = 150$ erstreckt. Der vorgegebene Meßbereich von 5—200 ZT, für den das Instrument gebaut werden sollte, deckt sich demnach nicht ganz mit dem günstigen Meßbereich des Instruments. Vollständige Übereinstimmung wäre aber auch ein Zufall gewesen. Bei einem neu zu bauenden



Mittlerer Meßfehler des *Flächen*manometers
für Wasserstoff — — —
für Argon ------
Fig. 13.

Instrument wäre diese Erfahrung durch Wahl einer kleineren und ein wenig leichteren Dämpfungsfläche zu berücksichtigen. Man würde dann aber auch eine durchgehende Erhöhung der Halbwertszeiten mit in Kauf nehmen müssen.

Anwendungsmöglichkeiten.

Druckmessung.

Außer zur quantitativen Druckmessung von Gasen und Dämpfen, die ja in den vorhergehenden Abschnitten genügend besprochen worden ist, kann das Flächenmanometer auch zu

interessanten qualitativen Demonstrationsversuchen benutzt werden, die sich wegen der objektiven Ablesung einer großen Zuschauermenge sichtbar machen lassen. Hierzu genügt die einfachste Ausführung: Aluminiumfolie mit angekitteten Quarzfäden und Eisenkern. Für solche Versuche ist die kurze Dauer einer Druckbestimmung besonders günstig, die es erlaubt, zeitlich nicht zu schnell veränderliche Vorgänge gut zu verfolgen.

So ließ sich die plötzliche starke Erniedrigung des Fettdampfdruckes in einer Vakuumapparatur bei Ansetzen einer

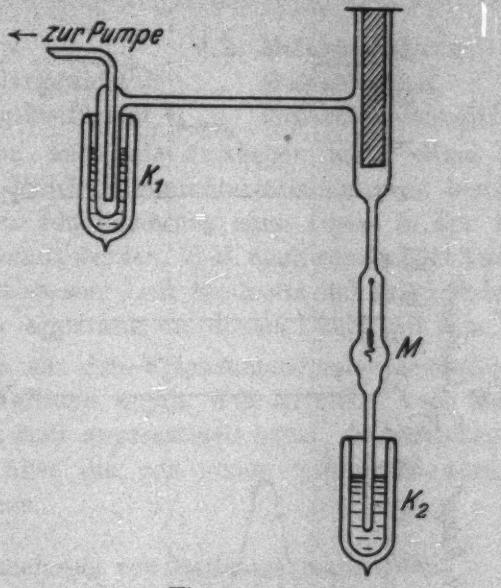


Fig. 14.

Flüssigen-Luftkühlung zeigen. Dann ließ sich aber auch das weitere, langsame Sinken des Dampfdruckes, das sich über Stunden hinaus erstreckte, verfolgen.

Mit zwei Manometern konnte der Druckabfall beim Strömen eines Gases durch eine 2 cm weite Röhre von 50 cm Länge bei Absolutdrucken von der Größenordnung 10 bis 100 ZT ermittelt werden.

Ein weiterer Versuch über den Wirkungsbereich einer Kühlung werde etwas ausführlicher beschrieben. Wie aus Fig. 14 zu ersehen ist, führte von der Pumpe ein Rohr über ein Kühlrohr K_1 zu einem Flächenmanometer M. Den Ab-

schluß dieses Rohres von rund 1 cm Weite bildete wieder ein Kühlansatz K_2, der direkt unterhalb des Manometers saß, so daß also das Manometer von zwei Kühlansätzen eingeschlossen war. Außerdem befand sich in einem weiteren Teile dieses Rohres noch ein Metallkörper, an dem geringe Fettspuren hafteten. In die Apparatur, die vorher gründlich ausgepumpt worden war, wurde Sauerstoff bis 14,5 ZT Druck eingelassen. Beide Kühlansätze tauchten in flüssige Luft. Nachdem sich

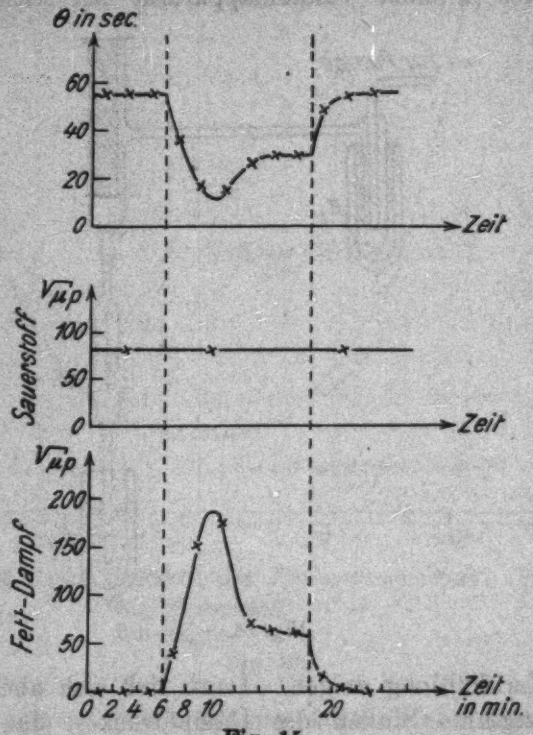


Fig. 15.

das Druckgleichgewicht eingestellt hatte, wurde die Kühlung am Endansatze entfernt. Sogleich verdampfte das Fett und der Quecksilberdampf aus diesem Ansatz und wurde erst allmählich von dem anderen noch weiter gekühlten Ansatze abgefangen. (In Fig. 15 ist der Verlauf des mit dem Manometer beobachteten Druckes als Funktion der Zeit aufgetragen.) Der ursprüngliche geringe Druckwert, der praktisch allein dem Sauerstoff zukam, stellte sich jedoch nicht wieder ein. Das

Dampfresidium blieb dauernd höher als früher. Erst beim Wiederansetzen der zweiten Kühlung ging der Druck auf den ursprünglichen Wert zurück. Das Mc Leod zeigte während dieses ganzen Versuches stets den gleichen Druckwert von 14,5 ZT an.

Molekulargewichtsbestimmung.

Da in der Manometergleichung die drei Größen p, μ, η auftreten, ist es prinzipiell möglich, irgendeine der drei zu bestimmen, wenn die beiden anderen bekannt sind, so daß man erhalten kann:

Druck p	d. h.	Molekülzahl/ccm,
Molekulargewicht μ	„	Molekülmasse,
Reibungskoeffizient η	„	Molekülquerschnitt.

Wenn man nun auch nie versuchen wird, diese Methode zur chemischen Molekulargewichtsbestimmung zu benutzen, so kann sie doch zu Identifizierung eines Gases in der Vakuumapparatur angewandt werden. Z. B. nach gänzlichem Auspumpen von vorher eingelassener Luft sammelte sich in 20 Stdn. wieder etwas Gas in der Apparatur an, dessen Druck mit dem Mc Leod und dessen $\sqrt{\mu}\,p$ mit dem Flächenmanometer gemessen wurde. Auswertung der Daten ergab, daß sich Gas vom Molekulargewicht 30, d. h. Luft angesammelt hatte. Entsprechend ließen sich Aussagen über die von einem Glühdraht abgegebenen Gase usw. machen.

Bestimmung von Reibungskoeffizienten.

Das Θ_∞-Glied tritt in der Gleichung des Flächenmanometers nur als Korrektionsglied auf; daher wird die Bestimmung von η mittels des Flächenmanometers nicht sehr genau sein können. Die Anwendung des Manometers hierzu ist nur dann empfehlenswert, wenn es sich um die Untersuchung aggressiver Gase handelt (Cl_2, Br_2, J_2, HCl . . .).

Die Bestimmungsmöglichkeit von η mit Hilfe eines geeichten Manometers und des Mc Leods geht unmittelbar aus Tab. 3 S. 713 hervor.

Doch sind auch elegantere Möglichkeiten vorhanden. So kann unter Benutzung zweier Flächenmanometer, die nicht geeicht zu sein brauchen, prinzipiell durch je zwei Messungen

bei verschiedenen Drucken in einem Gase von bekanntem η und ebensolchen zwei Messungen bei anderen Drucken in einem Gase von unbekanntem η, der unbekannte Reibungskoeffizient ermittelt werden, ohne daß bei einer der vier Messungen der Druck bekannt zu sein braucht. Eine in ähnlicher Art, also ohne Benutzung der Drucke, Molekulargewichte und Instrumentkonstanten sehr roh vorgenommene η-Bestimmung von Wasserstoff in Vergleich zu Argon lieferte den η-Wert von Wasserstoff auf 10 Proz. genau.

Zusammenfassung.

1. Das Quarzfadenmanometer, welches auf der Dämpfungswirkung des Gases gegenüber einem schwingenden Quarzfaden beruht, ist das einzige Druckmeßinstrument, das unmittelbar zur Messung aggressiver Gase in dem für viele Elektronenarbeiten wichtigen Bereiche von $^5/_{10000}$ bis $^2/_{100}$ mm Quecksilbersäule benutzt werden kann. Dies Instrument wurde zunächst qualitativ von Hrn. Langmuir benutzt und dann von den Herren Haber und Kerschbaum zu einem quantitativen Meßinstrument entwickelt, indem die „Halbwertszeit" mit Druck und Molekulargewicht in Zusammenhang gebracht wurde. Es besitzt neben seinen Vorzügen eine Reihe von Nachteilen, deren Beseitigung erwünscht ist.

2. Es wird gezeigt, daß erst dann ein wesentlicher Fortschritt zur Beseitigung der Nachteile gemacht ist, wenn die drei für den Schwingungsvorgang maßgebenden Größen (rücktreibende Kraft, träge Masse, Dämpfung) so voneinander getrennt sind, daß sie unabhängig voneinander gewählt werden können.

3. Diese Überlegung führt zu dem Flächenmanometer, einem Instrument mit gesonderter an zwei Quarzfäden aufgehängter Dämpfungsfläche, das sich jedem gewünschten Meßbereich zwischen $^1/_{100000}$ und $^5/_{10}$ mm anpassen läßt, wobei der günstige Meßbereich jedes einzelnen Instrumentes sich über rund zwei Zehnerpotenzen erstreckt.

4. Ein ausgeführtes Flächenmanometer wird beschrieben. Es ist dem Bereiche von $^5/_{10000}$ bis $^2/_{100}$ mm angepaßt, kann aber auch noch über diese Grenzen hinaus benutzt werden. Die Dauer einer Druckbestimmung beträgt im Mittel 1 Minute.

5. Die allgemeine Gleichung des Flächenmanometers wird aufgestellt und geprüft. Sie ist eine Formel mit drei Instrumentkonstanten, in die außerdem noch zwei sich von Gas zu Gas ändernde Größen eingehen: das Molekulargewicht und der Koeffizient der inneren Reibung. Für bestimmte Bereiche kann man die Formel durch Vernachlässigen einer Instrumentkonstanten vereinfachen. Es wird rechnerisch ermittelt, innerhalb welcher Grenzen diese Vernachlässigung noch zu praktisch brauchbaren Werten führt. In diesem Bereiche läßt sich bei der Druckbestimmung eine einfache graphische Darstellung zur Auswertung der Manometerangaben benutzen.

6. Es wird nachgewiesen, daß die Empfindlichkeit des Flächenmanometers im Gegensatz zum Fadenmanometer mit sinkendem Druck in dem gewählten Intervall wächst. Der mittlere Fehler einer Einzelmessung beträgt unter normalen Bedingungen rund 2 Proz.

7. Flächenmanometer sind außer zur quantitativen Druckmessung von Dämpfen und aggressiven Gasen auch zu qualitativen Versuchen über den Einfluß von Kühlung usw. und zur Bestimmung des Koeffizienten der inneren Reibung wie des Molekulargewichtes von Gasen in sehr kleinen Mengen geeignet.

Hrn. Prof. Ramsauer habe ich für die Veranlassung zu dieser Arbeit und seine Unterstützung und Förderung bei der Ausführung zu danken.

Danzig-Langfuhr, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule, im Dezember 1925.

(Eingegangen 10. März 1926.)

3. *Über das Verhältnis der Heisenberg-Born-Jordanschen Quantenmechanik zu der meinen;* von *Erwin Schrödinger.*

§ 1. Einleitung und Inhaltsübersicht.

Bei der außerordentlichen Verschiedenheit der Ausgangspunkte und Vorstellungskreise der Heisenbergschen Quantenmechanik[1]) einerseits und der neulich hier in ihren Grundzügen dargelegten und als „undulatorische" oder „physikalische" Mechanik bezeichneten Theorie[2]) anderseits, ist es recht seltsam, daß diese beiden neuen Quantentheorien hinsichtlich der bisher bekannt gewordenen speziellen Ergebnisse *miteinander* auch dort übereinstimmen, wo sie von der alten Quantentheorie abweichen. Ich nenne vor allem die eigentümliche „Halbzahligkeit" beim Oszillator und beim Rotator. Das ist wirklich sehr merkwürdig, denn Ausgangspunkt, Vorstellungen, Methode, der ganze mathematische Apparat scheinen in der Tat grundverschieden. Vor allem aber scheint das Abgehen von der klassischen Mechanik in den beiden Theorien geradezu in diametral entgegengesetzter Richtung zu erfolgen. Bei Heisenberg werden die klassischen kontinuierlichen Variablen durch Systeme diskreter Zahlengrößen (Matrizen) ersetzt, die, von einem ganzzahligen Indexpaar abhängig, durch *algebraische* Gleichungen bestimmt werden. Die Autoren selbst bezeichnen

1) W. Heisenberg, Ztschr. f. Phys. 33. S. 879. 1925; M. Born und P. Jordan, ebendort 34. S. 858. 1925 u. 35. S. 557. 1926 (letzteres *mit* Heisenberg). Ich erlaube mir im folgenden der Kürze halber die drei Autornamen im allgemeinen durch den Heisenbergs zu ersetzen und zitiere die zwei letztgenannten Abhandlungen mit „Quantenmechanik I u. II". Interessante Beiträge zu der Theorie auch von P. Dirac, Proc. Roy. Soc. London 109. S. 642. 1925 u. ebendort 110. S. 561. 1926.

2) E. Schrödinger, Ann. d. Phys. 79. S. 361 (1. Mitteilung); 79. S. 489. 1926 (2. Mitteilung). Diese Mitteilungsreihe wird, ganz unabhängig von der vorliegenden Note, welche nur das Verbindungsglied herstellen soll, fortgesetzt werden.

die Theorie als „wahre Diskontinuumstheorie".[1]) Die Undulationsmechanik hingegen bedeutet gerade umgekehrt von der klassischen Mechanik aus einen Schritt *auf die Kontinuumstheorie zu.* Tritt doch an Stelle des durch endlich viele dependente Variable mittels endlich vieler totaler Differentialgleichungen beschreibbaren Geschehens ein kontinuierliches *feldmäßiges* Geschehen im Konfigurationsraum, das von einer einzigen, aus einem Wirkungsprinzip ableitbaren *partiellen* Differentialgleichung beherrscht wird. Dieses Wirkungsprinzip bzw. diese Differentialgleichung ersetzt die Bewegungsgleichungen *und* die Quantenbedingungen der älteren „klassischen Quantentheorie".[2])

Im folgenden soll nun der sehr intime *innere Zusammenhang* der Heisenbergschen Quantenmechanik und meiner Undulationsmechanik aufgedeckt werden. Vom formal mathematischen Standpunkt hat man ihn wohl als *Identität* (der beiden Theorien) zu bezeichnen. Der Gedankengang des Beweises ist folgender.

Die Heisenbergsche Theorie knüpft die Lösung eines Problems der Quantenmechanik an die Auflösung eines Systems von unendlich vielen algebraischen Gleichungen, deren Unbekannte — unendliche Matrizen — den klassischen Lage- und Impulskoordinaten des mechanischen Systems und Funktionen derselben zugeordnet sind und eigenartige *Rechengesetze* befolgen. (Die Zuordnung ist so: *einer* Lage-, *einer* Impulskoordinate oder *einer* Funktion derselben entspricht immer je *eine* unendliche Matrix.)

Ich werde nun zunächst (§§ 2 u. 3) zeigen, wie man jeder Funktion der Lage- und Impulskoordinaten eine Matrix zuordnen kann derart, daß diese Matrizen den Born-Heisenbergschen formalen Rechenregeln (zu denen ich auch die sogenannte „Quantenbedingung" oder „Vertauschungsregel"

1) „Quantenmechanik I", S. 879.

2) Angeregt wurde meine Theorie durch L. de Broglie, Ann. de Physique (10) 3. S. 22. 1925 (Thèses, Paris 1924) und durch kurze aber unendlich weitblickende Bemerkungen A. Einsteins, Berl. Ber. 1925. S. 9ff. Eines genetischen Zusammenhanges mit Heisenberg bin ich mir durchaus nicht bewußt. Ich hatte von seiner Theorie natürlich Kenntnis, fühlte mich aber durch die mir sehr schwierig scheinenden Methoden der transzendenten Algebra und durch den Mangel an Anschaulichkeit abgeschreckt, um nicht zu sagen abgestoßen.

zähle; s. u.) *jedenfalls genügen.* Diese Zuordnung von Matrizen zu Funktionen ist *allgemein*, sie nimmt noch gar nicht bezug auf das *spezielle* mechanische System, das gerade vorliegt, sondern ist für alle mechanischen Systeme die nämliche. (Mit anderen Worten: die spezielle Hamiltonsche Funktion geht noch nicht in das Zuordnungsgesetz ein.) Die Zuordnung ist aber andererseits noch in hohem Grade *unbestimmt.* Sie erfolgt nämlich *durch Vermittelung* eines *beliebigen* vollständigen orthogonalen Funktionensystems mit dem Grundgebiet: *ganzer Konfigurationenraum.* (NB. *nicht* „pq-Raum", sondern „q-Raum".) Die vorläufige *Unbestimmtheit* der Zuordnung liegt eben darin, daß man die Vermittlerrolle einem *beliebigen* Orthogonalsystem übertragen kann.

Nachdem so in sehr allgemeiner Weise Matrizen konstruiert sind, welche den allgemeinen Rechenregeln genügen, werde ich im § 4 folgendes zeigen: die Auflösung des *speziellen*, für das *spezielle* Problem charakteristischen algebraischen Gleichungssystems, welches die *Matrizen* der Lage- und Impulskoordinaten mit der *Matrix* der Hamiltonschen Funktion verknüpft und welches die Autoren als „Bewegungsgleichungen" bezeichnen, wird restlos dadurch geleistet, daß man die Vermittlerrolle einem *bestimmten* Orthogonalsystem überträgt; nämlich dem System der *Eigenfunktionen* derjenigen partiellen Differentialgleichung, welche die Grundlage meiner Undulationsmechanik bildet. Die Lösung des natürlichen *Randwertproblems* dieser Differentialgleichung ist *vollständig äquivalent* mit der Auflösung des Heisenbergschen algebraischen Problems. *Alle* Heisenbergschen Matrizenelemente, für die man sich etwa in der Vermutung, daß sie die „Übergangswahrscheinlichkeiten" oder „Linienintensitäten" bestimmen, interessieren mag, lassen sich, sobald das *Randwertproblem* gelöst ist, *durch Differentationen und Quadraturen* wirklich ausrechnen. Übrigens kommt diesen Matrizenelementen oder Größen, die mit ihnen eng verwandt sind, in der Undulationsmechanik eine vollkommen anschauliche Bedeutung zu als Amplituden der Partialschwingungen des elektrischen Momentes des Atoms. Die Intensität und Polarisation des emittierten Lichtes läßt sich also *auf dem Boden der Maxwell-Lorentzschen Theorie* verstehen. Eine kurze vorläufige Skizze dieses Zusammenhangs findet sich im § 5.

§ 2. Die Zuordnung eines Operators und einer Matrix zu einem wohlgeordneten Funktionssymbol und die Bestätigung der Produktregel.

Der springende Punkt bei der Konstruktion der Matrizen besteht in der einfachen Bemerkung, daß die eigenartigen Heisenbergschen Rechengesetze für Funktionen der *zweimal* n Größen: $q_1, q_2, \dots q_n; p_1, p_2, \dots p_n$ (Lage- und kanonisch konjugierte Impulskoordinaten) genau übereinstimmen mit den Rechengesetzen, die *nach der gewöhnlichen Analysis* für die *linearen Differentialoperatoren* im Gebiete der *einmal* n Variablen $q_1, q_2 \dots q_n$ gelten. Dabei hat die *Zuordnung* so zu geschehen, daß man in der *Funktion* jedes p_l durch den Operator $\partial/\partial q_l$ ersetzt. — In der Tat ist der Operator $\partial/\partial q_l$ mit $\partial/\partial q_m$ für beliebiges m *vertauschbar*, mit q_m dagegen nur wenn $m \neq l$. Der für $m = l$ durch Vertauschung und Subtraktion erhaltenen Operator

$$\frac{\partial}{\partial q_l} q_l - q_l \frac{\partial}{\partial q_l}, \tag{1}$$

ausgeführt an einer beliebigen Funktion der q_k, *reproduziert* die Funktion, d. h. dieser Operator ist die *Identität*. Diese einfache Tatsache wird sich im Gebiete der Matrizen als die Heisenbergsche Vertauschungsregel abbilden.

Gehen wir nach dieser orientierenden Vorbemerkung zum systematischen Aufbau. Wegen der eben angemerkten „Nichtimmervertauschbarkeit" entspricht nicht eindeutig einer bestimmten „Funktion im gewöhnlichen Sinne" der q_k, p_k ein bestimmter Operator, sondern einem „in bestimmter Weise geschriebenen Funktionssymbol". Außerdem muß, da wir mit den Operatoren $\partial/\partial q_k$ keine anderen Rechenoperationen vornehmen können, als Addition und Multiplikation, die Funktion der q_k, p_k als reguläre Potenzreihe wenigstens in den p_k geschrieben sein, damit wir den Ersatz von p_l durch $\partial/\partial q_l$ vornehmen können. Es genügt, die Überlegungen für ein einzelnes Glied einer solchen Potenzreihe durchzuführen, also für eine Funktion von folgendem Bau

$$\begin{cases} F(q_k, p_k) f = \\ = (q_1 \dots q_n) p_r p_s p_t g(q_1 \dots q_n) p_{r'} h(q_1 \dots q_n) p_{r''} p_{s'} \dots \end{cases} \tag{2}$$

Wir wollen dies als ein „wohlgeordnetes Funktionssymbol" bezeichnen und ordnen ihm den folgenden Operator zu

$$(3)\quad \begin{cases} [F,\cdot] = f(q_1 \dots q_n) K^3 \dfrac{\partial^3}{\partial q_r \partial q_s \partial q_t} \cdot \\ \quad g(q_1 \dots q_n) K \dfrac{\partial}{\partial q_{r'}} \; h(q_1 \dots q_n) K^3 \dfrac{\partial^3}{\partial q_{r''} \partial q_{s''}} \dots, \end{cases}$$

wobei etwas allgemeiner als in der orientierenden Vorbemerkung p_r nicht einfach durch $\partial/\partial q_r$, sondern durch $K\frac{\partial}{\partial q_r}$ ersetzt ist und K eine universelle Konstante bedeuten soll. Als Abkürzung für den aus der wohlgeordneten Funktion F entspringenden Operator habe ich vorübergehend (d. h. nur für den Zweck des vorliegenden Beweises) das Zeichen $[F, \cdot]$ eingeführt. Mit $[F, u]$ werde ich diejenige Funktion (im gewöhnlichen Sinne) von $q_1 \dots q_n$ bezeichnen, die man erhält, wenn man den Operator auf eine Funktion (im gewöhnlichen Sinne) $u(q_1 \dots q_n)$ ausübt. Ist G eine andere wohlgeordnete Funktion, so wird $[GF, u]$ bezeichnen die Funktion u, nachdem an ihr *zuerst* der Operator von F, *sodann* derjenige von G ausgeübt ist; oder, was definitionsgemäß dasselbe ist, der Operator von GF. Natürlich ist das im allgemeinen nicht dasselbe wie $[FG, u]$.

Nun ordnen wir einer wohlgeordneten Funktion, wie F, durch Vermittelung ihres Operators (3) und eines beliebigen vollständigen Orthogonalsystems mit dem Grundgebiet: ganzer q-Raum, eine *Matrix* zu, und zwar in folgender Weise. Zur Abkürzung werden wir für die Variablengruppe $q_1, q_2 \dots q_n$ einfach x schreiben, wie es aus der Theorie der Integralgleichungen geläufig ist, und $\int dx$ für ein über den ganzen q-Raum erstrecktes Integral. Es sollen nun die Funktionen

$$(4)\quad u_1(x)\sqrt{\varrho(x)}, \quad u_2(x)\sqrt{\varrho(x)}, \quad u_3(x)\sqrt{\varrho(x)} \dots \text{ in inf.}$$

ein vollständiges, auf 1 normiertes Orthogonalsystem bilden. Es sei also jedenfalls

$$(5)\quad \begin{cases} \int \varrho(x)\, u_i(x)\, u_k(x)\, dx = 0 \text{ für } i \neq k, \\ \qquad\qquad\qquad\quad = 1 \text{ für } i = k. \end{cases}$$

Ferner wird vorausgesetzt, daß diese Funktionen auf dem natürlichen *Rand* des q-Raums (im allgemeinen das Unendliche)

genügend stark verschwinden, um die bei gewissen später vorzunehmenden Integrationen per partes als Nebenprodukte auftretenden Randintegrale zum Verschwinden zu bringen.

Der durch (2) dargestellten Funktion F mit dem Operator (3) ordnen wir nun die folgende *Matrix* zu

$$F^{kl} = \int \varrho(x)\, u_k(x)\, [F, u_l(x)]\, dx. \tag{6}$$

(Die Schreibweise der Indizes linker Hand soll nicht den Nebengedanken „kontravariant" erwecken; von diesem Gesichtspunkt aus, den wir hier beiseitelassen, wäre eher *ein* Index oben, der andere unten zu schreiben; wir schreiben die Matrizenindizes *oben*, weil wir nachher auch die den q_k, p_k selbst entsprechenden Matrixelemente anzuschreiben haben, wo der untere Platz besetzt ist.) — In Worten: ein Matrixelement wird berechnet, indem man die durch den *Zeilen*index bezeichnete Funktion des Orthogonalsystems (worunter wir stets die u_i, nicht die $u_i \sqrt{\varrho}$ verstehen wollen) mit der „Dichtefunktion" ϱ und mit dem Operator, ausgeübt an der durch den *Kolonnen*index bezeichneten Orthogonalfunktion, *multipliziert* und über das Grundgebiet *integriert*.[1])

Es ist nicht sehr schwer, zu zeigen, daß additive und multiplikative Verknüpfung der wohlgeordneten Funktionen bzw. der zugehörigen Operatoren sich an den zugehörigen Matrizen als Matrizenaddition und Matrizenmultiplikation auswirkt. Für die Addition ist das trivial. Für die Multiplikation verläuft der Beweis wie folgt. Sei G irgendeine andere wohlgeordnete Funktion, wie F, und

$$G^{lm} = \int \varrho(x)\, u_l(x)\, [G, u_m(x)]\, dx \tag{7}$$

die ihr zugeordnete Matrix. Wir wollen die Produktmatrix $(FG)^{km} = \sum_l F^{kl} G^{lm}$ bilden. Bevor wir sie anschreiben, formen wir den Ausdruck (6) für F^{kl} folgendermaßen um. Durch eine Serie von Integrationen per partes wird der Operator $[F, \cdot]$ von der Funktion $u_l(x)$ auf die Funktion $\varrho(x)\, u_k(x)$ „hinübergewälzt". Mit dem Ausdruck „wälzen" (statt etwa „schieben") will ich andeuten, daß die *Reihenfolge* der Operationen sich

1) Kürzer: F^{kl} ist der k^{te} „Entwicklungskoeffizient" des an der Funktion u_l ausgeübten Operators.

dabei gerade umkehrt. Die als „Nebenprodukte" auftretenden Randintegrale sollen verschwinden (s. o.). Der „gewälzte" Operator, einschließlich des bei ungerader Anzahl der Differentiationen sich einstellenden Vorzeichenwechsels, werde mit $[F, \cdot]$ bezeichnet. Am Beispiel (3):

$$(3') \quad \begin{cases} [F, \cdot] = (-1)^\tau \dots K^s \dfrac{\partial^s}{\partial q_{s'} \partial q_{r''}} h(q_1 \dots q_n) K \dfrac{\partial}{\partial q_{r'}} \\ \qquad\qquad g(q_1 \dots q_n) K^s \dfrac{\partial^s}{\partial q_t \partial q_s \partial q_r} f(q_1 \dots q_n). \end{cases}$$

(τ = Anzahl der Differentiationen). Mit Verwendung dieses Zeichens ergibt sich

$$(6') \qquad F^{kl} = \int u_l(x) [F, \varrho(x) u_k(x)] \, dx.$$

Berechnet man nun die Produktmatrix, so erhält man

$$(8) \quad \begin{cases} \sum_l F^{kl} G^{lm} \\ = \sum_l \left\{ \int u_l(x) [F, \varrho(x) u_k(x)] \, dx \cdot \int \varrho(x) u_l(x) [G, u_m(x)] \, dx \right\} \\ = \int [F, \varrho(x) u_k(x)] [G, u_m(x)] \, dx. \end{cases}$$

Die letzte Gleichsetzung ist nichts weiter als die sogenannte „Vollständigkeitsrelation" unseres Orthogonalsystems[1]), angewendet auf die „Entwickelungskoeffizienten" der Funktionen

$$[G, u_m(x)] \quad \text{und} \quad \frac{1}{\varrho(x)} [F, \varrho(x) u_k(x)].$$

Jetzt wälzen wir in (8) durch neuerliche Integrationen per partes den Operator $[F, \cdot]$ wieder von der Funktion $\varrho(x) u_k(x)$ fort auf die Funktion $[G, u_m(x)]$, wobei der Operator seine ursprüngliche Gestalt zurück gewinnt. Man erhält offenbar:

$$(9) \qquad (FG)^{km} = \sum_l F^{kl} G^{lm} = \int \varrho(x) u_k(x) [FG, u_m(x)] \, dx.$$

Links steht das km^{te} Element der Produktmatrix, rechts, nach dem Zuordnungsgesetz (6), das km^{te} Element der dem wohlgeordneten Produkt FG entsprechenden Matrix. W. z. b. w.

---

1) Siehe z. B. Courant-Hilbert, Methoden der mathematischen Physik I, S. 36. Es ist wichtig, daran zu erinnern, daß die Vollständigkeitsrelation für die „Entwickelungskoeffizienten" auf jeden Fall gilt, auch wenn die Entwickelungen selbst *nicht* konvergieren. Konvergieren sie, so ist die Gleichsetzung (8) ganz unmittelbar evident.

§ 3. Die Heisenbergsche Quantenbedingung und die Regeln für partielle Differentiation.

Da die Operation (1) die Identität ist, so entspricht der wohlgeordneten Funktion

$$p_l q_l - q_l p_l \tag{10}$$

nach unserem Zuordnungsgesetz, in das wir, wie erinnerlich, noch eine universelle Konstante K aufgenommen haben, der *Operator*: Multiplikation mit K. Es entspricht der Funktion (10) also die *Matrix*:

$$(p_l q_l - q_l p_l)^{ik} = K \int \varrho(x)\, u_i(x)\, u_k(x)\, dx = \begin{cases} 0 & \text{für } i \neq k \\ K & \text{für } i = k. \end{cases} \tag{11}$$

Das ist Heisenbergs „Quantenrelation", wenn man setzt

$$K = \frac{h}{2\pi\sqrt{-1}}, \tag{12}$$

was von nun an festgehalten werden möge. — Selbstverständlich hätten wir die Relation (11) auch so finden können, daß wir die den Funktionen q_l und p_l zugeordneten Matrizen

$$\begin{cases} q_l^{ik} = \int q_l\, \varrho(x)\, u_i(x)\, u_k(x)\, dx \\ p_l^{ik} = K \int \varrho(x)\, u_i(x) \dfrac{\partial u_k(x)}{\partial q_l}\, dx \end{cases} \tag{13}$$

in verschiedener Reihenfolge multiplizieren und die zwei Resultate subtrahieren.

Wenden wir uns nun zu den „Regeln für partielle Differentiation". Eine wohlgeordnete Funktion, wie (2), partiell nach q_l differentieren soll heißen[1]), sie ohne Veränderung der Reihenfolge der Faktoren *an jeder Stelle*, wo q_l in ihr auftritt, nach q_l differentieren und alle diese Resultate addieren. Dann ist leicht zu zeigen, daß folgende Gleichung zwischen Operatoren gilt

$$\left[\frac{\partial F}{\partial q_l}, \cdot\right] = \frac{1}{K}\left[p_l F - F p_l, \cdot\right] \tag{14}$$

1) Mit all diesen Definitionen folgen wir natürlich getreu Heisenberg. Vom streng logischen Standpunkt ist der nachfolgende Beweis eigentlich überschüssig und wir könnten die Regeln (14) und (15) direkt hinschreiben, da sie bei Heisenberg bewiesen sind und nur auf der Summen-, Produkt- und auf der Vertauschungsregel (11) beruhen, welche wir bewiesen haben.

Der Gedankengang ist dieser. Anstatt wirklich nach q_i zu differenzieren, kann ich mir's bequemer machen und einfach p_i voranschreiben, das ja beim Übergang zu den Operatoren ohnedies durch $K\frac{\partial}{\partial q_i}$ ersetzt wird. Ich muß nur erstens durch K fortdividieren. Zweitens wird aber der Operator $\partial/\partial q_i$ hernach, wenn man den Gesamtoperator auf irgendeine Funktion u anwendet, nicht bloß auf diejenigen Teile von F wirken, die q_i enthalten (was er *soll*), sondern *fälschlich* auch auf die vom Gesamtoperator ergriffene Funktion u. *Diesen Fehler korrigiere ich gerade*, indem ich noch die Operation $[Fp_i, \cdot]$ subtrahiere!

Betrachten wir nun die partielle Differentiation nach einem p_i. Ihre Bedeutung für eine wohlgeordnete Funktion wie (2) ist noch etwas einfacher als bei $\partial/\partial q_i$, weil die p_k ja nur als Potenzprodukte auftreten. Wir denken uns jede Potenz von p_i in einzelne Faktoren aufgelöst, z. B. $p_i p_i p_i$ statt p_i^3, und können dann sagen: bei der partiellen Differentiation nach p_i ist jedes *einzelne* p_i, das in F auftritt, je einmal *fortzulassen* (wobei alle übrigen p_i stehen bleiben); alle erhaltenen Resultate sind zu addieren. Wie wirkt sich das am Operator (3) aus? „Jedes einzelne $K\frac{\partial}{\partial q_i}$ ist je einmal fortzulassen, alle so erhaltenen Resultate sind zu addieren."

Ich behaupte, nach dieser Überlegung gilt die Operatorengleichung:

$$\left[\frac{\partial F}{\partial p_i}, \cdot\right] = \frac{1}{K}[Fq_i - q_i F, \cdot]. \tag{15}$$

In der Tat: ich denke mir den Operator $[Fq_i, \cdot]$ gebildet und versuche nun, in diesem Operator „q_i durch F von rechts nach links durchzuschieben", das soll heißen, durch sukzessive Vertauschungen auf den Operator $[q_i F, \cdot]$ zu kommen. Das Durchschieben begegnet einem Hindernis nur, so oft ich dabei auf ein $\partial/\partial q_i$ stoße. Mit diesem darf ich q_i nicht einfach vertauschen, sondern habe im inneren des Operators zu ersetzen

$$\frac{\partial}{\partial q_i} \quad \text{durch} \quad 1 + q_i\frac{\partial}{\partial q_i}. \tag{16}$$

Die von diesen „Einsern" gelieferten Nebenprodukte der Vertauschung bilden, wie man leicht überblickt, gerade den ge-

wünschten „partiellen Differentialquotienten". Nach Beendigung des Durchschiebens bleibt noch der Operator $[q_l F, \cdot]$ übrig, welcher überschüssig wäre und deshalb in (15) explizite subtrahiert ist. Damit ist auch (15) bewiesen. Die für die *Operatoren* bewiesenen Gleichungen (14) und (15) gelten natürlich unverändert zwischen den zur rechten und linken Seite gehörigen Matrizen, da ja durch (6) einem linearen Operator eine und nur eine Matrix zugehört (natürlich bei vorab fest gewähltem Funktionssystem $u_s(x)$.[1])

---

1) Beiläufig bemerkt, gilt von diesem Satz auch die Umkehrung, wenigstens in *dem* Sinne, daß bei vorgegebenem Orthogonalsystem und Dichtefunktion zu einer gegebenen *Matrix* sicherlich *nicht mehr* als *ein* linearer Differentialoperator nach unserem Zuordnungsgesetz (6) gehören kann. Denn seien in (6) die F^{kl} vorgegeben, sei $[F, \cdot]$ der *gesuchte* lineare Operator, dessen *Existenz* wir *voraussetzen*, und sei $\varphi(x)$ eine stückweise stetige und nötigenfalls hinreichend oft differentiierbare, im übrigen aber ganz beliebige Funktion der $q_1, q_2 \ldots q_n$. Dann liefert die *Vollständigkeitsrelation*, angewendet auf die Funktionen $\varphi(x)$ und $[F, u_k(x)]$ folgendes:

$$\int \varrho(x)\,\varphi(x)\,[F, u_k(x)]\,dx = \sum_l \left\{ \int \varrho(x)\,\varphi(x)\,u_l(x)\,dx \cdot \int \varrho(x)\,u_l(x)\,[F, u_k(x)]\,dx \right\}.$$

Die rechte Seite kann als eindeutig bekannt gelten, es treten in ihr nur die Entwicklungskoeffizienten von $\varphi(x)$ und die vorgegebenem Matrixelemente F^{lk} auf. Durch „Wälzung" (vgl. oben) kann man die linke Seite in den k^{ten} Entwicklungskoeffizienten der Funktion

$$\frac{[F, \varrho(x)\,\varphi(x)]}{\varrho(x)}$$

verwandeln. Es sind also alle Entwicklungskoeffizienten dieser Funktion eindeutig festgelegt, mithin auch diese Funktion selbst („Courant-Hilbert" S. 87). Da nun aber $\varrho(x)$ fest vorgegeben und $\varphi(x)$ eine ganz beliebige Funktion ist, so können wir sagen: das Resultat der Einwirkung des *gewälzten* Operators auf eine *beliebige* Funktion, welche nur so beschaffen ist, daß sie dem Operator überhaupt unterworfen werden kann, ist *eindeutig* durch die Matrix F^{kl} festgelegt. Das heißt aber nichts anderes als: *der gewälzte Operator* ist eindeutig festgelegt, denn der Begriff „Operator" ist logisch identisch mit der Gesamtheit seiner Einwirkungsresultate. — Aus dem gewälzten Operator erhält man durch Wälzung den gesuchten selbst, eindeutig.

Man beachte, daß die *Entwickelbarkeit* der auftretenden Funktionen *nicht* vorausgesetzt werden mußte. — Daß zu einer beliebigen Matrix ein linearer Operator immer *existiert*, haben wir nicht bewiesen.

§ 4. Die Auflösung der Heisenbergschen Bewegungsgleichungen.

Wir haben jetzt gezeigt, daß die unter Vermittlung eines beliebigen vollständigen Orthogonalsystems (4) nach den Definitionen (3) und (6) aus wohlgeordneten Funktionen verfertigten Matrizen allen Heisenbergschen Rechenregeln, einschließlich der Vertauschungsregel (11), genügen. Jetzt erst betrachten wir ein spezielles mechanisches Problem, welches durch eine bestimmte Hamiltonsche Funktion

$$H(q_k, p_k) \tag{17}$$

charakterisiert sei. Die Autoren der Quantenmechanik übernehmen diese Funktion zunächst aus der *gewöhnlichen* Mechanik, welche dieselbe natürlich *nicht* in „wohlgeordneter" Form liefert; denn in der gewöhnlichen Analysis kommt es ja auf die Reihenfolge der Faktoren nicht an. Sie „normalisieren" oder „symmetrisieren" die Funktion sodann in bestimmter Weise für die Zwecke der Quantenmechanik, indem z. B. die gewöhnliche mechanische Funktion $q_k p_k^2$ ersetzt wird durch

$$\frac{1}{2}(p_k^2 q_k + q_k p_k^2)$$

oder auch durch $p_k q_k p_k$ oder durch

$$\frac{1}{3}(p_k^2 q_k + p_k q_k p_k + q_k p_k^2),$$

was nach (11) alles dasselbe ist. Diese Funktion hat dann als „wohlgeordnet", d. h. die Reihenfolge der Faktoren hat als unantastbar zu gelten. Ich will auf die allgemeine Symmetrisierungsregel[1]) hier nicht eingehen; die Gesichtspunkte sind, wenn ich recht verstehe: H^{ki} soll eine *Diagonalmatrix* sein, im übrigen soll die symmetrisierte Funktion, als Funktion der gewöhnlichen Analysis aufgefaßt, mit der ursprünglich gegebenen identisch sein.[2]) Wir werden diesen Forderungen auf direktem Wege genügen.

Alsdann fordern die Autoren, daß die *Matrizen* q_i^{ik}, p_i^{ik} einem unendlichen Gleichungssystem als „Bewegungsgleichungen" genügen sollen, welches sie ursprünglich wie folgt schreiben:

1) „Quantenmechanik I" S. 873 f.

2) Die *stärkere* Forderung: soll dieselben quantenmechanischen Bewegungsgleichungen liefern — halte ich für zu eng. Sie rührt m. E. daher, daß die Autoren sich *auch hinsichtlich der q_k auf Potenzprodukte* beschränken, was unnötig ist.

$$(18)\qquad \left.\begin{aligned}\left(\frac{dq_l}{dt}\right)^{ik} &= \left(\frac{\partial H}{\partial p_l}\right)^{ik}\\ \left(\frac{dp_l}{dt}\right)^{ik} &= \left(-\frac{\partial H}{\partial q_l}\right)^{ik}\end{aligned}\right\}\begin{aligned} l &= 1,2,3\ldots n\\ i,k &= 1,2,3\ldots \text{in inf.}\end{aligned}$$

Das obere Indexpaar meint, genau wie früher bei F^{ki}, das betreffende Element der zu der betreffenden wohlgeordneten Funktion gehörigen Matrix. Die Bedeutung der partiellen Differentialquotienten rechter Hand wurde ebenfalls schon erklärt, dagegen *nicht* das linker Hand auftretende d/dt. Damit meinen die Autoren folgendes: *es* soll eine Reihe von *Zahlen*

$$(19)\qquad \nu_1,\ \nu_2,\ \nu_3,\ \nu_4 \ldots \text{in inf.}$$

geben, derart, daß die obigen Gleichungen erfüllt sind, wenn man dem d/dt die Bedeutung beilegt: Multiplikation des ik^{ten} Matrixelementes mit $2\pi\sqrt{-1}\,(\nu_i - \nu_k)$. Also im besonderen

$$(20)\qquad \begin{cases}\left(\frac{dq_l}{dt}\right)^{ik} = 2\pi\sqrt{-1}\,(\nu_i - \nu_k)\,q_l^{ik};\\ \left(\frac{dp_l}{dt}\right)^{ik} = 2\pi\sqrt{-1}\,(\nu_i - \nu_k)\,p_l^{ik}.\end{cases}$$

Die Zahlenreihe (19) ist aber nicht etwa vorweg bestimmt, sondern bildet zusammen mit den Matrixelementen q_l^{ik}, p_l^{ik} die numerischen Unbekannten des Gleichungssystems (18). Dieses nimmt mit der Zeichenerklärung (20), mit den Rechenregeln (14) und (15) und mit Beachtung von (12) folgende Gestalt an:

$$(18')\qquad \begin{cases}(\nu_i - \nu_k)\,q_l^{ik} = \frac{1}{h}(Hq_l - q_l H)\\ (\nu_i - \nu_k)\,p_l^{ik} = \frac{1}{h}(Hp_l - p_l H)\end{cases}$$

(durch $2\pi\sqrt{-1}$ ist fortgekürzt.)

Diesem Gleichungssystem haben wir also Genüge zu leisten und haben dazu kein anderes Mittel mehr verfügbar, als die geeignete Wahl des die Matrizenbildung vermittelnden Orthogonalsystems (4). Ich behaupte nun folgendes:

1. Den Gleichungen (18') wird allgemein dadurch genügt, daß man als Orthogonalsystem die *Eigenfunktionen* des natürlichen Randwertproblems der folgenden partiellen Differentialgleichung wählt:

$$(21)\qquad -[H, \psi] + E\psi = 0.$$

ψ ist die unbekannte Funktion von $q_1, q_2 \dots q_n$; E ist der Eigenwertparameter. Als Dichtefunktion $\varrho(x)$ tritt selbstverständlich diejenige Funktion von $q_1 \dots q_n$ auf, mit welcher man die Gleichung (21) multiplizieren muß, um sie zu einer selbstadjungierten zu machen. Die Größen ν_i ergeben sich gleich den Eigenwerten E_i dividiert durch h. H^{kl} wird zu einer Diagonalmatrix, mit $H^{kk} = E_k$.

2. Hat man die Symmetrisierung der Funktion H *in passender Weise* vorgenommen — der Symmetrisierungsvorgang ist m. E. vorläufig nicht eindeutig definiert — dann ist (21) *identisch mit der Wellengleichung, die meiner Undulationsmechanik zugrunde liegt.*[1])

Die Behauptungen 1. sind fast unmittelbar evident, wenn man sich vorläufig über die Fragen hinwegsetzt, ob denn die Gleichung (21) überhaupt zu einem vernünftigen Randwertproblem mit dem Grundgebiet: ganzer q-Raum, Anlaß gibt, ob sie immer durch Multiplikation mit einer passenden Funktion zu einer selbstadjungierten gemacht wird u. dgl. Diese Fragen finden ja in weitem Maße sub 2. ihre Erledigung. — Da nun nach (21) und nach Definition der Eigenwerte und Eigenfunktionen

$$[H, u_i] = E_i u_i, \tag{22}$$

so wird nach (6)

$$\begin{cases} H^{kl} = \int \varrho(x) u_k(x) [H, u_i(x)]\, dx = E_i \int \varrho(x) u_k(x) u_i(x)\, dx \\ \quad = 0 \text{ für } l \neq k \\ \quad = E_i \text{ für } l = k \end{cases} \tag{23}$$

und z. B.

$$\begin{cases} (Hq_l)^{ik} = \sum_m H^{im} q_l^{mk} = E_i q_l^{ik}, \\ (q_l H)^{ik} = \sum_m q_l^{im} H^{mk} = E_k q_l^{ik}, \end{cases} \tag{24}$$

so daß die rechte Seite der ersten Gleichung (18') den Wert erhält:

$$\frac{E_i - E_k}{h} q_l^{ik}. \tag{25}$$

Ganz analoges gilt für die zweite Gleichung. Damit sind alle Behauptungen unter 1. bewiesen.

1) Ann. d. Physik 79. S. 510. 1926. (Gleichung 18'').

Wenden wir uns jetzt der Behauptung 2. zu, das ist: Übereinstimmung des negativ genommenen Operators der (passend symmetrisierten) Hamiltonschen Funktion mit dem Wellenoperator der Undulationsmechanik. Ich will vorerst an einem einfachen Beispiel erklären, weshalb mir der Symmetrisierungsvorgang *zunächst* nicht eindeutig zu sein scheint. Sei, bei *einem* Freiheitsgrad, die *gewöhnliche* Hamiltonsche Funktion

$$H = \frac{1}{2}(p^2 + q^2). \tag{26}$$

Dann kann man freilich erstens diese Funktion unverändert, so wie sie da steht, als „wohlgeordnete" Funktion in die „Quantenmechanik" übernehmen. Man kann aber auch, und zwar wie mir scheint *zunächst* mit demselben Recht, die wohlgeordnete Funktion

$$H = \frac{1}{2}\left(\frac{1}{f(q)} p f(q) p + q^2\right) \tag{27}$$

verwenden, wo $f(q)$ eine in weiten Grenzen willkürliche Funktion ist. $f(q)$ würde in diesem Fall als „Dichtefunktion" $\varrho(x)$ auftreten. (26) ist ganz offenbar nur ein Spezialfall von (27) und es fragt sich, ob und wie es überhaupt möglich ist, den Spezialfall, den man meint, allgemein d. h. auch für kompliziertere H-Funktionen auszuzeichnen. Sich nur dem zuliebe auch in den q_k auf Potenzprodukte zu beschränken (wo man dann allerdings einfach die „Erzeugung von Nennern" verbieten könnte), das ist gerade in den wichtigsten Anwendungsfällen doch gar zu unbequem. Außerdem führt das, wie ich glaube, *nicht* zur richtigen Symmetrisierung.

Ich will nun zur Bequemlichkeit des Lesers die kurze Ableitung der Wellengleichung hier in der für den vorliegenden Zweck geeigneten Form wiederholen. Dabei beschränke ich mich auf den Fall der klassischen Mechanik (ohne Relativität und Magnetfeld). Sei also

$$H = T(q_k, p_k) + V(q_k) \tag{28}$$

und T eine quadratische Form der p_k. Dann kann die Wellengleichung gewonnen werden[1]) aus folgendem Variationsproblem:

1) Ann. d. Physik 79. S. 376. 1926. Gleichung (23) und (24).

$$(29)\quad \begin{cases} \delta J_1 = \delta \int \left\{ \frac{h^2}{4\pi^2} T\left(q_k, \frac{\partial \psi}{\partial q_k}\right) + \psi^2 V(q_k) \right\} \Delta_p^{-\frac{1}{2}}\, dx = 0 \\ \text{mit der Nebenbedingung} \\ J_2 = \int \psi^2 \Delta_p^{-\frac{1}{2}}\, dx = 1. \end{cases}$$

$\int dx$ steht, wie oben, für $\int \cdots \int dq_1 \cdots dq_n$; $\Delta_p^{-\frac{1}{2}}$ ist die *reziproke Quadratwurzel aus der Diskriminante* der quadratischen Form T. *Dieser Faktor darf durchaus nicht fortbleiben*, weil der ganze Prozeß sonst gegen Punkttransformationen der q_k nicht invariant wäre! Dagegen könnte allerdings noch eine *explizite* Funktion der q_k als Faktor hinzutreten, d. h. eine Funktion, welche sich bei einer Punkttransformation der q_k als Invariante transformiert. (Für Δ_p trifft dies bekanntlich nicht zu, sonst *könnte* man $\Delta_p^{-\frac{1}{2}}$ ja fortlassen, indem man jener Zusatzfunktion den Wert $\Delta_p^{\frac{1}{2}}$ erteilt.)

Deuten wir die Ableitung von T nach *dem* Argument, das ursprünglich p_k lautete, durch den Index p_k an, so erhalten wir als *Ergebnis der Variation*:

$$(30)\quad \begin{cases} 0 = \frac{1}{2}(\delta J_1 - E\,\delta J_2) \\ = \int \left\{ -\frac{h^2}{8\pi^2} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left(\Delta_p^{-\frac{1}{2}} T_{p_k}\left(q_k, \frac{\partial \psi}{\partial q_k}\right)\right) \right. \\ \left. \qquad + (V(q_k) - E)\, \Delta_p^{-\frac{1}{2}} \psi \right\} \delta\psi\, dx; \end{cases}$$

die Eulersche Variationsgleichung lautet also:

$$(31)\quad \frac{h^2}{8\pi^2} \Delta_p^{\frac{1}{2}} \sum_k \frac{\partial}{\partial q_k} \left\{ \Delta_p^{-\frac{1}{2}} T_{p_k}\left(q_k, \frac{\partial \psi}{\partial q_k}\right)\right\} - V(q_k)\psi + E\psi = 0.$$

Man erkennt unschwer, daß diese Gleichung die Gestalt (21) hat, wenn man sich an unser Operatorenzuordnungsgesetz erinnert und die Eulersche Gleichung für homogene Funktionen, angewendet auf die quadratische Form T, beachtet:

$$(32)\quad T(q_k, p_k) = \frac{1}{2} \sum_k p_k T_{p_k}(q_k, p_k).$$

In der Tat: wenn man von der linken Seite von (31), mit Ausschluß des Eigenwertglieder $E\psi$, den Operator ablöst und in ihm $\frac{h}{2\pi\sqrt{-1}} \frac{\partial}{\partial q_k}$ durch p_k ersetzt, so erhält man nach (32)

die negativ genommene Hamiltonsche Funktion (28). Dabei hat der Variationsprozeß ganz automatisch eine eindeutig bestimmte „Symmetrisierung" des Operators ergeben, die ihn bis auf einen Faktor selbstadjungiert und gegen Punkttransformationen invariant macht und an der ich festhalten möchte, solange nicht ganz bestimmte Gründe für das Auftreten des oben[1]) als möglich erwähnten Zusatzfaktors unter den Integralen (29) und für eine bestimmte Form desselben sprechen.

Damit ist also die Auflösung des ganzen Systems der Heisenberg-Born-Jordanschen Matrizengleichungen zurückgeführt auf das natürliche Randwertproblem einer linearen partiellen Differentialgleichung. Hat man das Randwertproblem gelöst, so kann man jedes Matrizenelement, für das man sich interessiert, nach der Anweisung (6) durch Differentiationen und Quadraturen ausrechnen.

Zur Erklärung dessen, was dabei unter dem *natürlichen* Randwertproblem, d. h. unter den natürlichen Randbedingungen am natürlichen Rand des Konfigurationenraumes zu verstehen sei, verweise ich auf die durchgerechneten Beispiele.[2]) Es zeigt sich regelmäßig, daß der natürliche unendlichferne Rand eine Singularität der Differentialgleichung bildet und eindeutig nur die eine Randbedingung „Endlichbleiben" zuläßt. Es dürfte das ein gemeinsamer Charakterzug der für die Anwendung der Theorie in erster Linie in Betracht kommenden mikromechanischen Probleme sein. Ist der Bereich der Lagekoordinaten künstlich beschränkt (Beispiel: Molekül in einem „Kasten"), so wird man diese Beschränkung grundsätzlich in der wohlbekannten Weise durch Einführung geeigneter potentieller Energien zu berücksichtigen haben. Auch das *Verschwinden* der Eigenfunktionen am Rand ist im allgemeinen in weitaus hinreichendem Maße erfüllt, wenn auch bei *gewissen* von den Integralen (6) Verhältnisse vorliegen, die eine besondere Überlegung nötig machen und auf die ich im Augenblick nicht eingehen möchte (es handelt sich um diejenigen Matrixelemente beim Keplerproblem, die nach Heisenberg dem Übergang von Hyperbelbahn zu Hyperbelbahn entsprechen).

---

1) Vgl. auch Ann. d. Phys. 79. S. 362 Anm. u. S. 510. 1926.
2) Vgl. die vorstehend zitierten Arbeiten!

Ich habe mich hier auf den Fall der klassischen Mechanik ohne Magnetfeld beschränkt, da mir die relativistisch-magnetische Verallgemeinerung noch nicht genügend abgeklärt scheint. Daß aber auch für sie der vollkommene Parallelismus der beiden neuen Quantentheorien bestehen bleiben wird, ist kaum zu bezweifeln.

Endlich noch eine allgemeine Bemerkung zu dem ganzen Formelapparat der §§ 2, 3 und 4. Es wurde in allen Formeln das zugrunde gelegte Orthogonalsystem als ein durchaus *diskretes* Funktionensystem angesehen. Das ist es nun in den wichtigsten Anwendungsfällen gerade *nicht*. Nicht nur beim Wasserstoffatom, sondern auch bei den höheren Atomen muß die Wellengleichung (31) außer einem Linienspektrum auch ein kontinuierliches Eigenwertspektrum besitzen, welches sich unter anderem in den kontinuierlichen *optischen* Spektren manifestiert, die an die Seriengrenze anschließen. Es schien besser, die Formeln und Gedankengänge vorläufig nicht mit dieser in Wahrheit unerläßlichen Verallgemeinerung zu belasten. Das Hauptziel dieser Note ist ja, die formalen Zusammenhänge der beiden Theorien möglichst klar herauszuarbeiten, und diese werden durch das Auftreten eines kontinuierlichen Spektrums sicher nicht wesentlich abgeändert. Eine wichtige Vorsicht: nicht ohne weiteres die Konvergenz der Entwicklung nach Eigenfunktionen vorauszusetzen, haben wir stets eingehalten. Diese Vorsicht ist durch die *Häufung der diskreten Eigenwerte im Endlichen* (an der Seriengrenze) ganz besonders geboten die ihrerseits mit dem Auftreten des kontinuierlichen Spektrums auf das engste zusammenhängt.

§ 5. Vergleich der beiden Theorien. Ausblick auf ein klassisches Verständnis der Intensität und Polarisation der emittierten Strahlung.

Falls die beiden Theorien — ich könnte füglich auch den Singular setzen — sich in ihrer gegenwärtig ausgesprochenen Form als haltbar, d. h. schon als die richtige Verallgemeinerung auch für kompliziertere Systeme erweisen sollten[1]), so hat jede

1) Es besteht ein spezieller Grund, dies für fraglich zu halten. Beide Theorien übernehmen vorläufig die Energiefunktion aus der gewöhnlichen Mechanik. Nun besteht die *potentielle* Energie in den bisher

Diskussion über den Vorzug der einen oder der anderen in gewissem Sinne nur ein Scheinobjekt. Denn vom rein mathematischen Standpunkt sind sie ja völlig äquivalent und es kann sich nur um die grundsätzlich untergeordnete Frage der Rechenbequemlichkeit handeln.

Es gibt heute nicht wenige Physiker, welche ganz im Sinne von Kirchhoff und Mach die Aufgabe der physikalischen Theorie lediglich in einer *möglichst sparsamen* mathematischen Beschreibung der empirischen Zusammenhänge zwischen beobachtbaren Größen erblicken, d. h. einer Beschreibung, welche den Zusammenhang möglichst ohne Vermittlung prinzipiell unbeobachtbarer Elemente wiedergibt. Bei einer solchen Einstellung ist mathematische Äquivalenz mit physikalischer Äquivalenz beinahe gleichbedeutend. Höchstens könnte im vorliegenden Fall ein gewisser Vorzug der Matrizendarstellung darin erblickt werden, daß sie wegen ihrer vollkommenen Unanschaulichkeit nicht dazu verleitet, räumlich-zeitliche Bilder des atomistischen Geschehens zu formen, die vielleicht prinzipiell unkontrollierbar bleiben müssen. In diesem Zusammenhang ist aber jedenfalls folgende *Ergänzung* des oben gelieferten Äquivalenzbeweises von Interesse: Die Äquivalenz besteht *wirklich*, sie besteht *auch in umgekehrter Richtung*. Nicht nur lassen sich, wie oben gezeigt, aus den Eigenfunktionen die Matrizen konstruieren, sondern auch umgekehrt aus den numerisch gegebenen Matrizen die Eigenfunktionen. Die letzteren bilden also nicht etwa eine *willkürliche* und *spezielle*, dem Bedürfnis nach Anschaulichkeit fröhnende „fleischliche Umkleidung" des kahlen Matrizenskeletts; was in der Tat einen erkenntnistheoretischen Vorzug des letzteren begründen würde. Man denke in den Gleichungen

$$q_l^{ik} = \int u_i(x)\, u_k(x)\, dx \tag{33}$$

behandelten Fällen in der Wechselwirkung von Massenpunkten, von denen vielleicht wenigstens der *eine* wegen seiner großen Masse auch undulationsmechanisch als punktförmig gelten kann (vgl. A. Einstein, Berl. Ber. 1925. S. 10). Es muß mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Übernahme des Ansatzes für die potentielle Energie aus der gewöhnlichen Mechanik nicht mehr erlaubt ist, wenn *beide* „Punktladungen" in Wahrheit ausgedehnte Schwingungszustände sind, die einander durchdringen.

die *linken* Seiten numerisch gegeben und die Funktionen $u_i(x)$ gesucht. (NB.: die „Dichtefunktion" ist absichtlich fortgelassen, die $u_i(x)$ sollen für den Augenblick *selbst* Orthogonalfunktionen sein.) Dann lassen sich durch Matrizenmultiplikation, wobei übrigens keinerlei „Wälzung", d. h. Integration per partes nötig ist, die Integrale

$$\int P(x)\, u_i(x)\, u_k(x)\, dx \tag{34}$$

ausrechnen, worin $P(x)$ *irgendein* Potenzprodukt der q_l bedeutet. Die Gesamtheit dieser Integrale, bei festgehaltenem i und k, bilden das, was man die Gesamtheit der „*Momente*" der Funktion $u_i(x)\, u_k(x)$ nennt. Und man weiß, daß unter sehr allgemeinen Voraussetzungen eine Funktion durch die Gesamtheit ihrer Momente eindeutig festgelegt ist. Somit sind sämtliche Produkte $u_i(x)\, u_k(x)$ eindeutig festgelegt, darunter auch die Quadrate $u_i(x)^2$, mithin auch die $u_i(x)$ selbst. Die einzige Willkür liegt in der nachträglichen Ablösung der Dichtefunktion $\varrho(x)$, z. B. $r^2 \sin\vartheta$ bei räumlichen Polarkoordinaten. Darin wird man jedenfalls keinen *erkenntnistheoretischen* faut pas zu befürchten haben.

Im übrigen läßt sich aber der These, daß mathematische Äquivalenz mit physikalischer Äquivalenz gleichbedeutend sei, überhaupt nur bedingte Gültigkeit zuerkennen. Man denke z. B. an die beiden Ausdrücke für die elektrostatische Energie eines Systems geladener Leiter, als Raumintegral $\frac{1}{2}\int \mathfrak{E}^2\, d\tau$ und als Summe über die Leiter $\frac{1}{2}\sum e_i V_i$. Die beiden Ausdrücke sind für die Elektrostatik vollkommen äquivalent, der eine läßt sich durch eine Integration per partes aus dem anderen gewinnen. Gleichwohl ziehen wir den ersten bedeutend vor und sagen, daß *er* die Energie räumlich richtig lokalisiere. Auf dem Boden der Elektrostatik läßt sich diese Bevorzugung freilich niemals begründen, vielmehr nur dadurch, daß der erste Ausdruck auch in der Elektrodynamik brauchbar bleibt, der zweite nicht.

Welcher von den beiden neuen Quantentheorien unter *diesem* Gesichtspunkt der Vorzug gebührt, läßt sich heute wohl noch kaum mit Sicherheit entscheiden. Als dem natürlichen Anwalt der einen von ihnen, wird man es mir aber nicht ver-

argen, wenn ich rückhaltlos — und vielleicht ohne eine gewisse Einseitigkeit vermeiden zu können — die Argumente hervorhebe, die zu ihren Gunsten sprechen.

Die Probleme, die außer den eigentlich optischen Fragen für den weiteren Ausbau der Atomdynamik in Betracht kommen, werden uns von der Experimentalphysik in eminent anschaulicher Form gestellt, als z. B.: wie prallen zwei stoßende Atome oder Moleküle voneinander ab, wie wird ein Elektron oder ein α-Partikel abgelenkt, wenn es mit gegebener Geschwindigkeit und Flächengeschwindigkeit („Perpendikel vom Kern auf die Anfangsbahn") durch ein Atom hindurchgeschossen wird? Um solchen Problemen näher zu treten, ist es durchaus nötig, den kontinuierlichen Übergang zwischen der makroskopischen anschaulichen Mechanik und der Mikromechanik des Atoms klar zu überblicken. Ich habe neulich[1]) auseinandergesetzt, wie ich mir diesen Übergang denke. Die Mikromechanik stellt sich als eine Verfeinerung der Makromechanik dar, welche durch die geometrisch-mechanische Kleinheit der Objekte notwendig gemacht wird und von ganz derselben Art ist wie der Übergang von der geometrischen zur physikalischen Optik; welch letzterer geboten ist, sobald die Wellenlänge nicht mehr sehr groß ist gegen die Dimensionen der untersuchten Objekte oder gegen diejenigen Raumabmessungen, innerhalb welcher man genauen Aufschluß über die Lichtverteilung zu erhalten wünscht. — Es scheint mir außerordentlich schwierig, Probleme der oben bezeichneten Art in Angriff zu nehmen, solange man sich aus erkenntnistheoretischen Gründen verpflichtet fühlt, in der Atomdynamik die Anschauung zu unterdrücken und nur mit abstrakten Begriffen wie Übergangswahrscheinlichkeiten, Energieniveaus u. dgl. zu operieren.

Eine besonders wichtige Frage, ja vielleicht die Kardinalfrage der ganzen Atomdynamik, ist bekanntlich die Frage nach der *Koppelung* zwischen dem atomdynamischen Geschehen und dem elektromagnetischen Feld oder dem, was etwa an die Stelle des letzteren zu treten hat. Nicht nur gehört hierher der ganze Fragenkomplex der Dispersion, der Resonanz- und Sekundärstrahlung und der natürlichen Linienbreite; sondern

1) Ann. d. Phys. 79. S. 489. 1926.

die Bezeichnung gewisser atomdynamischer Größen als Emissionsfrequenzen, Linienintensitäten usw. erhält eine mehr als dogmatische Bedeutung überhaupt erst dann, wenn die Koppelung in irgendeiner Form mathematisch beschrieben ist. Hier hat nun die Matrizendarstellung der Atomdynamik auf die Vermutung geführt, daß in der Tat auch das elektromagnetische Feld anders, nämlich matrizenmäßig, dargestellt werden *muß*, um die Koppelung mathematisch formulieren zu können. Die Undulationsmechanik zeigt, daß hiezu jedenfalls kein Zwang besteht, denn der mechanische Feldskalar (von mir mit ψ bezeichnet) besitzt völlig die Eignung, sogar in die unveränderten Maxwell-Lorentzschen Gleichungen zwischen den elektromagnetischen Feldvektoren, als „Quelle" derselben einzugehen; so wie umgekehrt die elektrodynamischen Potentiale in die Koeffizienten der Wellengleichung eingehen, welche den mechanischen Feldskalar bestimmt.[1]) Es verlohnt jedenfalls, die Darstellung der Koppelung einmal so zu *versuchen*, daß man in die unveränderten Maxwell-Lorentzschen Gleichungen als *Viererstrom* einen in passender Weise aus dem mechanischen Feldskalar ψ der Elektronenbewegung (vielleicht unter Vermittelung der Feldvektoren selbst oder der Potentiale) abgeleiteten Vierervektor einträgt. Es besteht sogar eine gewisse Hoffnung, daß man dann die Wellengleichung für ψ gleichfalls als Folge der Maxwell-Lorentzschen Gleichungen hinstellen könnte, nämlich als Kontinuitätsgleichung der Elektrizität. — Die Schwierigkeit, welche für das *Mehr*elektronenproblem zunächst darin liegt, daß ψ ja eine Funktion im *Konfigurationen-*

1) Ähnliche Gedanken äußert K. Lanczos in einer kürzlich erschienenen interessanten Note (Ztschr. f. Phys. 35. S. 812. 1926), welche gleichfalls schon die wertvolle Erkenntnis enthält, daß die Heisenbergsche Atomdynamik auch einer kontinuierlichen Deutung fähig ist. Im übrigen hat aber die Lanczossche Arbeit mit der vorliegenden weniger direkte Berührungspunkte, als man im ersten Augenblick meinen sollte. Die Determinierung des vorläufig noch ganz unbestimmt gelassenen Lanczosschen Formelsystems ist *nicht* in der Richtung zu suchen, daß etwa Lanczosens symmetrischer Kern $K(s, \sigma)$ mit der *Greenschen Funktion* unserer Wellengleichung (21) oder (31) zu identifizieren sei. Denn diese Greensche Funktion, wenn sie existiert, hat zu Eigenwerten die Quantenniveaus selbst. Von dem Lanczosschen Kern dagegen wird verlangt, daß er die *reziproken* Quantenniveaus zu Eigenwerten haben soll.

raum, nicht im wirklichen Raum ist, soll nicht unerwähnt bleiben. Immerhin möchte ich am Einelektronenproblem etwas näher erläutern, daß es möglich sein dürfte, auf diese Weise eine außerordentlich anschauliche Deutung der Intensität und Polarisation der Strahlung zu geben.

Betrachten wir das undulationsmechanische Bild des Wasserstoffatoms in einem Zustand, wo der mechanische Feldskalar ψ durch eine Reihe von diskreten Eigenfunktionen gegeben ist:

$$\psi = \sum_k c_k u_k(x) e^{\frac{2\pi\sqrt{-1}E_k}{h}t} \tag{35}$$

(x steht hier für *drei* Variable, etwa r, ϑ, φ; die c_k denken wir reell und es ist rechts der reelle Teil zu nehmen.) Wir machen nun die *Annahme*, die Raumdichte der Elektrizität sei durch den reellen Teil von

$$\psi \frac{\partial \bar{\psi}}{\partial t} \tag{36}$$

gegeben. Der Querstrich soll hier das konjugiert Komplexe bedeuten. Man berechnet dann für die Raumdichte

$$\left\{\begin{array}{l}\text{Raumdichte} = 2\pi \sum\limits_{(k,m)} c_k c_m \dfrac{E_k - E_m}{h} u_k(x) u_m(x) \\ \qquad\qquad \sin \dfrac{2\pi t}{h}(E_m - E_k),\end{array}\right. \tag{37}$$

wo die Summe über jede Kombination (k, m) nur einmal zu erstrecken ist. Als Frequenzen treten in (37) nur mehr die Term*differenzen* auf. Diese sind so niedrig, daß die entsprechende Ätherwellenlänge groß ist gegen die Atomdimensionen, das heißt gegen denjenigen Bereich, innerhalb dessen (37) überhaupt merklich von Null verschieden ist.[1]) Die Ausstrahlung kann daher einfach nach dem *Dipolmoment* beurteilt werden, welches das ganze Atom nach (37) besitzt. Wir multiplizieren (37) mit einer kartesischen Koordinate q_l und mit der „Dichtefunktion“ $\varrho(x)$ (im vorliegenden Fall $r^2 \sin\vartheta$) und integrieren über den ganzen Raum. Nach (13) erhalten wir für die Komponente des Dipolmoments in der Richtung q_l

$$Mq_l = 2\pi \sum_{(k,m)} c_k c_m q_l^{km} \frac{E_k - E_m}{h} \sin \frac{2\pi t}{h}(E_m - E_k). \tag{38}$$

1) Ann. d. Phys. 79. S. 371. 1926.

Es ergibt sich also tatsächlich eine „Fourierentwickelung" des elektrischen Moments des Atoms, in der bloß die Termdifferenzen als Frequenzen vorkommen. In den Koeffizienten treten die Heisenbergschen Matrixelemente q_l^{km} in solcher Weise auf, daß ihr mitbestimmender Einfluß auf die Intensität und Polarisation des betreffenden Teiles der emittierten Strahlung auf Grund der klassischen Elektrodynamik vollkommen verständlich wird.

Die vorstehende Skizze des Strahlungsmechanismus ist noch lange nicht voll befriedigend und keinesfalls endgültig. Der Ansatz (36) macht vom komplexen Rechenapparat in etwas freier Weise Gebrauch zur Beseitigung mißliebiger Schwingungskomponenten, deren Ausstrahlung überhaupt nicht auf dem einfachen Weg über das Dipolmoment des Gesamtatoms untersucht werden kann, weil die entsprechenden Ätherwellenlängen (etwa 0,01 Å.) weit unterhalb der Atomdimensionen liegen. Ferner ergibt die Raumdichte (37), wenn man über den ganzen Raum integriert, nach (5) Null, und nicht, wie man verlangen muß, einen endlichen, von der Zeit unabhängigen Wert, der auf die Elektronenladung normiert werden müßte. Schließlich wäre, ergänzend, der magnetischen Ausstrahlung Rechnung zu tragen, da ja bei räumlicher Verteilung der Elektrizitätsströmung Ausstrahlung möglich ist, auch ganz ohne daß ein elektrisches Moment auftritt, z. B. bei einer Rahmenantenne.

Immerhin erscheint die Hoffnung wohl berechtigt, daß auf Grund eines dem hier skizzierten sehr ähnlichen analytischen Mechanismus ein wirkliches Verständnis der Beschaffenheit der emittierten Strahlung sich wird erzielen lassen.

(Eingegangen 18. März 1926.)

4. *Erwiderung auf die Bemerkung des Hrn. Paul Heymans zur Arbeit des Hrn. A. Ramspeck; von Walter König.*

Im 77. Bande dieser Annalen, S. 587 hat Hr. Paul Heymans eine Bemerkung zur Arbeit des Hrn. A. Ramspeck: „Anomalien der accidentellen Doppelbrechung beim Zelluloid" veröffentlicht. Da Hr. Ramspeck z. Z. in Mexiko weilt, sei es mir als dem Leiter des Institutes, aus dem die Ramspecksche Arbeit hervorgegangen ist, gestattet, darauf zu antworten. Hr. Heymans legt Verwahrung dagegen ein, daß wir Zelluloid als eine ungeeignete Substanz bezeichnet haben, um an Platten aus diesem Material aus der Verteilung der Doppelbrechung Schlüsse auf die Verteilung der inneren Spannungen zu ziehen. Ich bemerke zunächst, daß wir mit dieser Ansicht nicht allein stehen. Schon F. Pockels hat 1911 in einem Referat in den Beiblättern über eine Arbeit von Coker[1]) darauf hingewiesen, daß die starke Deformierbarkeit des Zelluloids unter Umständen die Ähnlichkeit der Spannungsverteilung beeinträchtigen dürfte. Seitdem ist das anomale Verhalten des Zelluloids und verwandter Stoffe besonders von Hrn. H. Ambronn und seinen Schülern studiert worden und in einer der letzten Arbeiten aus dem Institute für Mikroskopie an der Universität Jena, in der Dissertation des Hrn. M. Wächtler: „Über die Beziehungen zwischen Doppelbrechung und Dauerdeformation in einigen Gelen"[2]), ist der gleiche Schluß, wie ihn Hr. Ramspeck ausgesprochen hat, nur mit einer viel ausführlicheren Begründung gezogen worden, desgleichen in einer anderen Veröffentlichung desselben Verfassers.[3])

Hr. Heymans behauptet demgegenüber, daß wir mit den Methoden der Photoelastizität nicht genügend vertraut wären,

1) Beiblätter 35. S. 136. 1911.
2) M. Wächtler, Kolloidchemische Beihefte 20. S. 157—208. 1924.
3) M. Wächtler, Ztschr. f. techn. Physik 5. S. 418—428. 1924.

und begründet das in Amerika von ihm und anderen geübte Verfahren mit der Behauptung, daß die Lage der isoklinen Bänder, die man im geradlinig polarisierten Lichte beobachtet, und die der isochromatischen Bänder, die im zirkular polarisierten Lichte sichtbar sind, von der Größe der Doppelbrechung und daher, wenn diese mit der Zeit veränderlich ist, von der Zeit unabhängig sind. Voraussetzung ist aber dabei, daß die Beanspruchung in der ganzen Ausdehnung des untersuchten Stückes unter der Elastizitätsgrenze liegt, und daß das Material dem Hookeschen Gesetze folgt. Daß die letztere Bedingung wenigstens für kurze Beanspruchungen beim Zelluloid erfüllt ist, zeigt die Arbeit des Hrn. Ramspeck. Aber bei längerer Beanspruchung ist das Verhalten des Zelluloids auch innerhalb der Elastizitätsgrenze mit der Zeit veränderlich. Immerhin — wenn das einfache exponentielle Zeitgesetz, wie es Herr Ramspeck für diesen Fall gefunden hat, für alle Elemente des beanspruchten Stückes gleichzeitig gilt, so würde in der Tat die Lage der Bänder durch diese Eigentümlichkeit des Zelluloids nicht beeinflußt werden. Aber bei der niedrigen Lage der Elastizitätsgrenze des Zelluloids ist es schwer, die erste Bedingung einzuhalten, besonders dann, wenn die die inneren Spannungen erzeugenden äußeren Druckkräfte etwa nur an einzelnen Punkten angreifen und dort besonders hohe Drucke erzeugen. Untersuchungen an runden Glasscheiben, wie sie Frau Dr. Rieth vor kurzem in diesen Annalen veröffentlicht hat[1]), ebenso Untersuchungen, die Hr. Bell an Glasringen, Hr. Miura an T-förmigen Glasmodellen angestellt hat — diese beiden Arbeiten sind noch nicht veröffentlicht — würden sich an Modellen aus Zelluloid mit gleicher Präzision nicht durchführen lassen.[2]) Welchen Fehlern man beim Zelluloid bei Überschreiten der Elastizitätsgrenze ausgesetzt sein kann, hat Hr. Wächtler an dem Beispiel der Biegung eines Zelluloidstreifens auseinandergesetzt, und ich kann mich damit begnügen, auf die Darlegungen des Hrn. Wächtler hinzuweisen. Wenn aber Hr. Heymans bei seiner photoelastischen

1) Vgl. Ann. d. Phys. 79. S. 144—176. 1926.

2) Vgl die Arbeit von W. Birnbaum, Ztschr. f. techn. Physik 5. S. 148—149. 1924 und die Bemerkungen dazu von M. Wächtler, ebenda S. 422.

Methode den Einfluß der Zeit auf die Größe der Doppelbrechung dadurch beseitigen zu können glaubt, daß er die zu messende Doppelbrechung in einem Zelluloidstück durch die meßbar veränderliche Doppelbrechung in einem zweiten Zelluloidstück kompensiert — so wenigstens verstehe ich die etwas unklaren Auseinandersetzungen des Hrn. Heymans — dann bedaure ich, nach allen Erfahrungen über die Anomalien des Zelluloids, auch diesem Verfahren Zuverlässigkeit nicht zuerkennen zu können. Ich weise nur darauf hin, daß auch Filon und Jessop in ihrer bekannten Arbeit[1]) festgestellt haben, daß sich die Zahlenwerte, die die Doppelbrechung mit Belastung, Deformation und Zeit verknüpfen, von Stück zu Stück ändern. Ich verstehe sehr wohl, daß das Zelluloid wegen seiner leichten Bearbeitbarkeit und seiner hohen spezifischen Doppelbrechung als ein besonders willkommenes Material zur optischen Untersuchung der Spannungsverteilung erscheint. Aber die Anomalien im Verhalten des Zelluloids sind so groß, daß ich die Bedenken, die Hr. Ramspeck und andere gegen die Verwendung des Zelluloids zu dem gedachten Zwecke geäußert haben, nicht nur nicht zurücknehmen kann, sondern auch meinerseits kräftig unterstreichen muß. Wir sind in Deutschland in der Lage, durch unsere vorzügliche optische Industrie in Wetzlar, Jena und Berlin oder durch eine Firma wie Dr. Steeg & Reuter in Homburg jedes Modell von beliebiger Form in spannungsfreiem Glase hergestellt zu erhalten und können die Probleme der Spannungsverteilung an diesen Modellen mit viel größerer Präzision untersuchen, als es mit Zelluloidmodellen möglich ist.

Was endlich die Belehrung anbetrifft, die Hr. Heymans Hrn. Ramspeck in bezug auf seine Literaturkenntnis zu erteilen für nötig befunden hat, so muß ich sie als ebenso überflüssig wie unpassend auf das Entschiedenste zurückweisen. Ich gebe gern zu, daß wir die Arbeiten des Hrn. Heymans nicht gekannt haben; sie sind in technischen Journalen des Auslandes erschienen, die uns unzugänglich sind, und sind auch der Redaktion der Physikalischen Berichte von ihrem

1) L. N. G. Filon and H. T. Jessop, Proc. Roy. Soc. London (A) 101. S. 165—169. 1922; Phil. Trans. (2) 223. S. 89—125. 1922.

Verfasser offenbar nicht in Sonderdrucken zugänglich gemacht worden. Andere Autoren, die Hr. Heymans anführt, zu zitieren, hatte Hr. Ramspeck in seiner Arbeit gar keine Veranlassung. Ich habe meinerseits die Erfahrung gemacht, daß in jener ausländischen Literatur von unseren deutschen Arbeiten, von den ausgedehnten Untersuchungen Ambronns und von meinen eigenen Arbeiten, die ich zur Belehrung des Hrn. Heymans einmal in der Fußnote[1]) zusammenstelle, im allgemeinen gar keine Notiz genommen wird, auch da nicht, wo die behandelten Gegenstände in enger Beziehung zueinander stehen. Ich kann Hrn. Heymans nur antworten: Man soll nicht Ansprüche erheben, die man selber nicht erfüllt.

Gießen, Physikalisches Institut der Universität.

1) Ann. d. Phys. 4. S. 1—40. 1901; 11. S. 842—866. 1903; 52. S. 553 bis 607. 1917. Boltzmann-Festschrift, S. 832—838. 1904. Elster Geitel-Festschrift, S. 368—380. 1915. Deutsche Optische Wochenschrift, S. 1 bis 6. 1918.

(Eingegangen 1. April 1926.)

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

ANNALEN DER PHYSIK

VIERTE FOLGE

BAND 79